This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

HX HCR3 N

Digitized by Google

Sci 1285.52

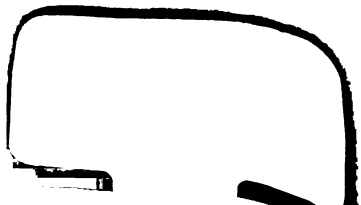
Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. C. BRAHM IN CHARLOTTENBURG. — DR. O. BRILL IN LONDON. — DR. H. BUSCH IN BERLIN. — PROF. DR. M. DITTRICH IN HEIDELBERG. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. A. FRANZ IN PANKOW B/BERLIN. — DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. M. GUGGENHEIM IN BERLIN. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — DR. A. HEIDUSCHKA IN MÜNCHEN. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. K. HENLE IN GÖTTINGEN. — DR. F. HÖHN IN BERLIN. — DR. H. JOST IN BERLIN. — PROF. DR. R. LEIMBACH IN HEIDELBERG. — PROF. DR. W. LÖB IN BERLIN. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN AUGUSTENBERG. — DR. MAI IN BERLIN. — PROF. DR. J. MEISENHEIMER IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN FRIEDENAU. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — PROF. DR. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — DR. J. RÜHLE IN STETTIN. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN FRIEDENAU. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. H. VOLLAND IN SCHIERSTEIN A/RH. — PROF. DR. JAN v. ZAWIDZKI IN DUBLANY.

REDIGIERT VON
DR. ALBERT HESSE.
STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. IGNAZ BLOCH.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1908. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

Digitized by Google

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1145
„ 2—	125	„ 15—	1225
„ 3—	217	„ 16—	1313
„ 4—	277	„ 17—	1401
„ 5—	369	„ 18—	1481
„ 6—	469	„ 19—	1553
„ 7—	561	„ 20—	1661
„ 8—	657	„ 21—	1709
„ 9—	745	„ 22—	1757
„ 10—	841	„ 23—	1797
„ 11—	921	„ 24—	1845
„ 12—	1001	„ 25—	1909
„ 13—	1077	„ 26—	1961

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

79. JAHRGANG (5. FOLGE. 12. JAHRGANG) 1908. II.

DRITTES QUARTAL. JULI BIS SEPTEMBER.
SEITE 1—1144.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1908.

Digitized by Google

Digitized by Google

Systematisches Register.

I. Apparate.

Dampferzeuger mit Gasheizung (Lester) 1. — Messung der inneren Reibung von Fll. (Determann) 1. — Dest. der Aminosäureester mittels der Gerykpumpe (Levene u. Van Slyke) 2. — App. zur Darst. von Ozon (Elworthy) 115*. — Wasserdampfdest. im luftverd. Raum (Steinkopf) 125. — Vorlage für die Vakuumdest. (Kolbe) 125. — Gasbrenner (Engler) 125. — Erleichterung des Gebrauches von Hempelschen Pipetten (Studer) 126. — Manometer für Vakuumdest. (Gebhard) 126. — Strahlungspyrometer (Thwing) 126. — Galvanisches Element (Jungner) 212*. — App. zur Herst. luftfreien, gepreßten O aus reiner H_2O_2-Lsg. (Silberstein etc.) 272*. — Kühler (Stoltzenberg) 277. — Binantelektrometer (Dolezalek) 278. — Druckmessung bei der Vakuumdest. (Ubbelohde) 278. — Wasserstrahlluftpumpe 278. — Verb. der Elektroden von Thermoelementen (Glatzel) 361*. — Calorimeter (Doherty) 367*. — Schutzapp. für Trockenschränke etc. (de Koninck) 369. — App. für gleichzeitige Extraktion eines festen Körpers u. Filtration der so erhaltenen Fl. (Record) 369. — Spiegelkondensor (v. Ignatowsky) 369. — Maischwerk mit mechan. Rührvorrichtungen (Schmidt) 369. — Kryoskop. Messungen (Lespieau) 370. — Zirkulationsbürette (Müller) 370. — Gebrauch von Iridiumtiegeln (Crookes) 371. — Spektralphotometer (Hildebrand) 371. — Ozonapp. (Erlwein) 459*. — App. zur Desinfektion (Carteret M. u. G.) 469. — Heiz- u. Trockenblech (Sartory) 469. — Laboratoriumsspülbecken (Kohl) 469. — Hahnpipette (Tolmacz) 469. — Reserveflasche für aseptische Fll. (Gaucher) 470. — Vorrichtung zum schnellen u. bequemen Abfüllen von Nährlsgg. in Reagensröhren (Plahl) 470. — Füllung von Glasröhren mit fl. CO_2 (Thiel) 470. — Verschiedene elektr. App. (Fribourg u. Moura) 561. — Laboratoriumsapp. (Harpf u. Fleissner) 561. — Druckrohr zum Messen des Druckes der Wasserleitung (Rebenstorff) 561. — Entwicklungsapp. für H_2S, CO_2 u. H (Schuyten) 562. — Integrierendes Photometer (Krüß) 562. — Uviollampe (Hahn) 562. — Photometer mit direkter Ablesung (Féry) 562. — Offener Rückflußkühler (Lentz) 652*. 1077. — App. zur Best. der spez. Induktionskapazität v. organ. Fll. (Stewart) 654. — Kryometr. Beatst. (Poda) 657. — Glasthermostaten für höh. Temperaturen (Fischer u. Bobertag) 657. — Neue Brenner (Rehnitz) 657. — Viscosimeter mit konstantem Niveau (Kohl) 659. — Reduktion eines Gasvol. auf normale Bedingungen (Davis) 745. — Saug- u. Druckpumpe (Rehnitz) 745. — Kryoskop (Dekhuyzen) 746. — Registrierendes Photometer (Mitscherlich) 747. — Vorrichtung zur Trenn. von Fll. von festen, in ihnen suspendierten Stoffen (Utz) 747. — App. zum Fraktionieren unter vermindertem Druck (Steinkopf) 747. — Saugheber (Reich) 748. — Sicherheitsnachfüllbürette (Müller u. Berchem) 921. — App. für Verss. bei hoh. Tempp. u. Drucken (Threlfall) 921. — Fabrikfilter u. Kontrollgläschen (Schmatolla) 921. — Feinregulierventil für Hochdruckgase (Le Rossignol) 922. — Filtrierspirale

Digitized by Google

(Stoltzenberg) 922. — Doppelwandige Pipette (Müller) 922. — Dichtungsmittel für das Laboratorium (Kraze) 922. — Gasentwicklungsapparat (Gutmann) 922. — Regulierbarer Schulrheostat (Kolbe) 1001. — App. zur Registrierung des Potentialfalles in der Atmosphäre (Wulf) 1001. — Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat (Donath) 1001. — Laboratoriumsapparate. App. z. Best. der Dichte. Thermoregulator. Barometer mit Temperaturkompensation (Green) 1001. — Frakt. Dest. im Vakuum (Freundlich) 1002. — Perkolator; Filtriervorrichtung für äth. Alkaloidlsgg. (Déer) 1057. — Galvan. Zink-Kohle-Element (Schwarzwälder u. Hummel) 1072*. — Sicherheitsventil (Stoltzenberg) 1077. — Neuer Saug- u. Wiedergewinnungskühler für rasche Verdampfungen (Vigreux) 1077. — Saugkühler (Vigreux) 1077. — Luftgas für Laboratoriumszwecke unter Vorführ. eines Benoidgasapparates (Thiem) 1078. — Glühofen für Schmelztiegel (Carliczek) 1078. — Zweiflüssigkeitselement (Basset) 1141*. — Normalelement in H-Form (Heinrich) 1141*. — Spezielle Thermometer (Leconte) 1145. — Filterhalter (Hansen) 1145. — Filtriertrichter u. Trichterseiheinsatz aus Aluminium (Pessler) 1145. — Dampfeinleitungsrohr (Stoltzenberg) 1145. — Gaspipette (Fleissner) 1146. — Quarzkeilkompensationssaccharimeter (Bates) 1146. — Lichtelektr. Zelle (Polyphos Elektrizitäts-Ges.) 1223*. — Automat. Abmeßvorrichtungen (Wendler) 1313. — Platte Reagiergläser (Schmatolla) 1313. — Verflüssigen u. Destillieren leicht verdichtbarer Gase u. niedrig sd. Fll. (v. Bartal) 1313. — Filtration von Lsgg. bestimmter Konzentration (Lewites) 1313. — Trockenofen (Watkins) 1314. — App. z. Erkenn. u. Messung opt. Anisotropie undurchsicht. Substanzen u. dessen Verwend. (Königsberger) 1401. — Schüttelbürette (Wittels u. Welwart) 1401. — App. z. kontin. Erzeugung von Gas (Grignard) 1401. — Metallichtbögen f. spektroskop. Unterss. Quecksilberlampe (Pfund) 1402. — Hahn mit capillarem Verbindungsrohr f. Gasbüretten (Hill) 1481. — Heißätherextraktionsapp. (Kulka) 1481. — Elektr. Heizen bei der frakt. Dest. (Richards u. Mathews) 1481. 1798. — Hautrisse u. Sprünge in Thermometern (Kühn) 1482. — App. z. Best. des Gefrierpunktes v. Mischungen (Scheuer) 1482. — Kühler (Stoltzenberg) 1553. — Heber z. Entnahme von Flüssigkeitsproben (Winter) 1553. — Elektr. Ofen (Hanemann) 1558. — Rührer in Verb. mit Kühler (Hartmann) 1558. — Quarzdoppelkeilplatte beim Polarimeter u. Saccharimeter (Wright) 1554. — Saitenelektrometer (Lutz) 1554. — Automat. Heberpipette (Bailey) 1661. — Verkürzte Bürette. Doppelbürette (Tschaplowitz) 1662. — Reaktionsturbine (Gawalowski) 1662. — Messen eines Vakuums (Siemens & Halske) 1708*. — Kalibrierung von Capillarröhren (v. Szyszkowski) 1709. — Geradsichtiges Prisma zur Projektion von Spektren (Koenigsberger) 1709. — Primusbrenner (Stören) 1709. — Elektr. beheizte Abdampfvorrichtung (Krahé) 1709. — Schiffchentrichter, Druckrührer, Reagenzglashalter (Stoltzenberg) 1797. — Quecksilberluftpumpe (Berg) 1841*. — Ofen f. Schmelz- u. Siedepunktsbestst. (Deckert) 1905*. — Elektr. Heizen b. ebullioskop. Bestst. u. der frakt. Dest. (Beckmann) 1909. — Rührerarmatur (Bertheim) 1909. — App. zum Verdampfen in Schalen unter Luftverd. (Donath) 1910. — Elektrometer u. Elektroskop mit Kompensation (Hurmuzescu) 1961. — Wehneltunterbrecher m. Wechselstrom (Piola) 1961. — Bürettenklemme (Müller) 1961. — Filtriertrichter (Friedrichs) 1961. — Sicherheitspipette (Wassermann) 1961. — Selen-Aluminium (Minchin) 1962. — Tantaldetektor, seine Anwend. in Telegraphie u. Telephonie (Walter) 1962.

Analytische Apparate, S. XLVIII.
Technische Apparate, S. LVII.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Zustände der Materie (von Weimarn) 126. — Krystallin. Zustand als innere Eigenschaft der Materie (von Weimarn) 130. 1910. — Einfluß der umgebenden Luft auf die Reibung zwischen festen Körpern (Charron) 131. — Atomhypothese u. energetische Weltanschauung (Pissarshewski) 471. — Evolutionsprinzip in der Chemie (Kurilow) 487. — Materie u. Äther (Thomson) 563. — Chemisches

Digitized by Google

bei Marco Polo (von Lippmann) 923. — Struktur der Atoms (Lodge) 1845. — Chem. Zus. der Materie (Mulder) 1910. — Änderungen des Gesamtgewichtes chem. sich umsetzender Körper (Landolt) 1962. — Materie u. Energie (Lewis) 1962.

Elemente, Periodensystem u. Valenz. Valenzlehre auf atomistisch-elektrischer Basis (Stark) 130. — Energie der Elemente (Beketow) 471. — Stöchiometr. Gesetze (Baur) 563; (Wald) 1814. — Periodisches System (Verschoyle) 1002. — Stöchiometrische Gesetze ohne Atomhypothese (Kuhn) 1008. — Potentialenergie der Elemente (Rankin) 872. 1078. 1079. — Element (Mieli) 1402. — Einheit der Materie u. Zerfall der Elemente (Duchemin) 1798.

Isomerie; Polymerie; Allotropie. Anwendung der opt. Eigenschaften von Fll. zum Studium der Polymerisation etc. (Andrejew) 372. — Die formalen Arten der Strukturisomerie (Laar) 923. — Polymorphismus mit besonderer Bezugnahme auf $NaNO_3$ u. $CaCO_3$ (Barlow u. Pope) 1146. — Polymerisation u. Dissoziation der Moleküle im fl. Zustande (Longinescu) 1403.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase (Lamplough) 131. — Affinitätsgrößen von organ. SS. (Salm) 659. — Rkk. in monovarianten Systemen (Matignon) 1079. — Reaktionsstufenregel (Skrabal) 1147. — Wechselwirkung von Körpern in Lsgg. auf Grund ihrer Dampfdrucke (Wroczynski) 1315. — Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante (Pissarshewski u. Lewites) 1315. — Temperaturkoeffizient von chem. Reaktionsgeschwindigkeiten (Tautz u. Volkmann) 1554. — Dissoziation einer im Gleichgewichte befindlichen Verb. etc. (Ruer) 1662. — Wärmeinhalt von Zweistoffsystemen (Tammann) 1757. — Schmelz- u. Erstarrungskurven bei binären Systemen (Van Laar) 1757. 1758. — Gleichgewicht von zwei Substanzen in gemischten binären Lösungsmitteln (Wolchonski) 1910. — Reaktionsgeschwindigkeiten (Van Laar) 1963. — Rührgeschwindigkeit u. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen (Jabłczyński) 1963.

Phasenregel. Innere Energie gelöster Stoffe (Schtschukarew) 2. — Einfluß der Temp. auf der Komplexbildung in Lsg. (Benrath) 132. — Beziehung zwischen Druck, Volumen u. Temp. (Haigh) 1079. — Dissoziation im festen Zustande (Doelter) 1079. — Zustandsgleichung der Metalle (Thiesen) 278. 1225. — Dissoziation der Silicatschmelzen (Doelter) 1225. — Fester Zustand (Kurbatow) 1316. — Reziproke Salzpaare (Jänecke) 1663. — Gleichgewichte in den binären Systemen (Kohnstamm) 1758. — Theorie der binären Mischungen (Van der Waals) 1758. — Neutralsalzwrkg. (von Szyszkowski) 1758.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Ebullioskopie; Siedepunkt. Dichte u. Schmelzwärme des Eises u. molek. Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsgg. (Roth) 844. — Kryoskop. Verf. f. Unters. kleiner Flüssigkeitsmengen (Kinoshita) 1151. — Inverse Schmelzpunkte (Brönsted) 1668. — Schmelzwärme, spezif. Kohäsion und Molekulargröße bei der Schmelztemp. (Walden) 1801. — Kryoskop. Unterss. über Lsgg. von Gas in Fll. (Falciola) 1802. — Schmelztemp. u. Oberflächenenergie fester Stoffe (Pawlow) 1976. — Wasserdampfdest. (Richmond) 380. 1087. — Fehler der ebullioskopischen Verf. u. Verss. zu deren Beseitigung (Beckmann) 1085. — Vakuumsublimation (Kempf) 1407.

Atomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht; Komplexbildung. Atomgeww. (Hinrichs) 2. — Best. von Dampfdichten (Blackman) 2. 659. 841. 1759. — Chem. u. Physikal. Berechnungen (Hanssen) 372. — Erhaltung des Stoffs und das Fehlen einer exakten Beziehung zwischen den Atomgeww. (Comstock) 748. — Best. von Molekulargewichten u. kritischen Tempp. von Fll. mittels der Tropfengewichte (Morgan etc.) 1316. — Formeln für verschiedene Konstanten nichtassoziierter Fll. (Higgins) 1317. 1554. — Best. der At.-Geww. (Dubreuil) 1554. — Best. des At.-Gew. des Pantogens (Hinrichs) 1962.

Atomvolumen, Molekularvolumen. Brownsche Molekularbewegung u. deren Abhängigkeit von der Temp. (Seddig) 659. — Volumina von C und H in fl. Olefinen etc. (Le Bas) 1147. — Theorie des Molekularvolumens (Le Bas) 1318.

Löslichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Zustand der Stoffe in absol. H_2SO_4 (Oddo u. Scandola) 278; (Hantzsch) 373. — Die von Stoffen zum Lösen gebrauchte Zeit (Gaillard) 373. — Einfl. der Löslichkeit (Kernot, d'Agostino u. Pellegrino) 563; (Rothmund) 1148. — Gesättigte wss. Lsgg. schwer-

Digitized by Google

löslicher Salze. Die gelösten Mengen mit ihrem Temperaturgang (Kohlrausch) 1665. — Löslichkeitsprodukt (Stieglitz) 1760. — Thermodynamik der krystallwasserhaltigen Salze (Schottky) 1964.

Flüssige Krystalle. Fl. Krystalle, Myelinformen u. Muskelkraft (Lehmann) 3. — Künstl. Zellen mit fl. kryst. Wänden (Lehmann) 279. — Durchsichtig klare, krystallinische Fll. (Vorländer) 564. — Natur krystallinischer Fll. (Wulff) 1003. — Geschichte der fl. Krystalle (Reinitzer) 1482. — Fl. Krystalle, Myelinformen u. künstliche Zellen mit flüssigkrystallinischen Wänden (Quincke) 1483. — Fl. Krystalle (Lehmann) 1911. — Schmelz- und Klärungskurven fl. Krystalle und ihrer Mischungen (Bogojawlenski u. Winogradow) 1964. — Theorie der anisotropen Fll. (Bose) 1969.

Osmotischer Druck. Osmot. Druck von konz. Lsgg. (Lewis) 132. — Osmot. Kraft (Traube) 280. — Osmot. Druck von kompressiblen Lsgg. beliebiger Konzentration (Porter) 472. — Osmot. Druck konz. Lösungen von Nichtelektrolyten (Sackur) 472. — Osmot. Druck und Brownsche Bewegung (Duclaux) 660. — Osmot. Druck (Trevor) 1080; (Porter) 1319; (Van Laar) 1969. — Osmose u. osmotischer Druck (Vegard) 1148. — Osmotische Unterss. (Cohen u. Commelin) 1555. — Messung des osmot. Druckes (Morse, Mears u. Lovelace) 1798. — Dampfdruck u. osmot. Druck von starken Lsgg. (Callendar) 1966.

Viscosität u. Capillarität. Elektrocapillare Messungen (Gouy) 566. — Lsgg. von Salzen, die negative Viscosität besitzen (Getman) 923. — Viscosität einiger Metalle als Funktion der Temp. (Guye u. Mintz) 1225. — Verschiebungselastizität bei Fll. (Lauer u. Tammann) 1319. — Diffusionskonstante, innere Reibung u. elektr. Leitvermögen (Pissarshewski u. Karp) 1319. — Viscosität u. Ionenvolumen (Getman) 1483. — Viscositätsbestst. bei hohen Tempp. (Fawsitt) 1760. — Theorie der Capillarität (Whittaker) 1969. — Viscositätsanomalien von Emulsionen u. anisotropen Fll. (Bose) 1969.

Kolloide. Brownsche Bewegung (Henri) 133. 1845. — Innere Reibung kolloidaler Lsgg. (Woudstra) 374. 1557. 1845. — Einfluß der Temp. auf die Ausflockung von Kolloiden (Buxton u. Rahe) 478. — Systematik der Kolloide (von Weimarn) 841; (Ostwald) 842. — Physikal. Zustandsänderungen der Kolloide (Pauli u. Handovsky) 1080. — Gesetz von Stokes u. die Brownsche Bewegung (Perrin) 1149. — Adsorption, Altern u. Gewöhnung bei Kolloiden (Jordis) 1226. — Ausflockung kolloidaler Lsgg. innerhalb galvanischer Ketten (Biltz) 1226. — Molekul. Beweglichkeit u. die Brownsche Bewegung (Perrin) 3. 1403. — Ultramikroskop. Beobachtungen (Reissig) 1483. — Kolloide (Lottermoser) 1483. — Theorie der Kolloide (Jordis) 1555. — Kolloidchemie (Procter) 1555. — Durchlässigkeit von Ultrafiltern (Bechhold) 1556. — Filtration kolloidaler Lsgg. (Duclaux) 1556. — Diffusion von Kolloiden (Herzog u. Kasarnowsky) 1557. — Viscosität der Kolloide durch Elektrolyte (Gokun) 1557. — Brownsche Bewegung. Kritische Opalescenz (Keesom) 1558. — Ausfrieren von Hydrosolen (Robertag, Feist u. Fischer) 1798. — Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität der Kolloide (Albanese) 1970. — Gefällte Kolloide (Foote) 1971. — Elektr. Natur der kolloidalen Lsgg. (Pappadà) 1971.

Krystallisationsgeschwindigkeit. Explosive Krystallisation (Weston) 1149. — Ursache der Änderung der Formen der Krystalle (Gaubert) 1971.

Adsorption und Diffusion. Negative Adsorption (Herzog) 1558. — Adsorptionserscheinungen anorgan. Salze (Wohlers) 661. — Theorie der Adsorption (Robertson) 1558. — Diffusionskonstanten von Nichtelektrolyten in fl. Lsg. (v. Wogau) 923.

Kritische Zustände. Kritische Trübung (Rothmund) 660. — Avogadro-Guldbergsche Regel (Kurbatow) 1558.

Gase.

Ultramikroskop. Prüfung geladener Kerne in Suspensionen bei Gasen (de Broglie) 135. — Entstehen von Molekularaggregaten bei plötzlicher Abkühlung (Owen u. Hughes) 474. — Kanonische Zustandsgleichung v. einatomigen Gasen (Planck) 378. — Ionisation der Gase durch α-Strahlen (Moulin) 474. — Ionisierte Gase (Blanc) 664. — Emission des polarisierten Lichtes durch fluorescierende Gase (Wood) 750. — Positive u. negative Ionen in einem Gase. Verss. mit Argon u. Helium (Gill u. Pidduck) 1150. — Gasgleichgewichte (Bodenstein) 1228. — Verflüssigung der Gase (Olszewski) 1827. — Elektrocapillare u. thermoelektr. Phänomene in Gasen (Reboul) 1328.

Anwendung einer Ableitung aus dem Mariotteschen Gesetz (Rebenstorff) 280. — Best. des Dampfdruckes von Lsgg.

Digitized by Google

mittels des Morleymanometers (Tower) 1328.
Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf (Pringal) 1006.

Elektrochemie.

Elektrochemie (Springfeldt) 4; (Borns) 1972. — Theorie des elektr. Reizes (Nernst) 4. 1149; (Eucken) 378. — Elektro-opt. Erscheinung in Luft, die Staubteilchen in Suspension enthält (Bloch) 5. — Änderung der EMK. von Flüssigkeitsketten durch Polarisation an zwischenliegenden Diaphragmen (Girard) 5. — Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen u. Fll. (Bloch) 133. — Widerstandsänderungen der Metalle im magnet. Felde (Dagostino) 133. — Passivität des Platins (Ruer) 133. 1484. — Wrkg. von H auf die Entladung negativer Elektrizität an h. Pt (Wilson) 134. — Vorgänge im Eisennickelsuperoxydsammler (Foerster) 134. — Überspannung (Kaufler) 217; (Müller) 928. — Binäre Elektroden u. elektrochem. Adsorption (Michaelis) 374. — Potentialdifferenz u. Stabilität des Wechselstrombogens zwischen Metallen (Guye u. Bron) 374. — Elektrolyt. Ventilwrkg. von Zn, Cd, Ag u. Cu (Schulze) 375. — Al u. die Spannungsreihe (Van Deventer u. Van Lummel) 376; (Van Laar) 376. — Elektrolyt. Gleichrichtung von Wechselstrom (Schulze) 376. — Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektr. Entladung (Le Blanc) 377. — Galvanische Selbstveredelung von Metallen (Van Deventer u. Van Lummel) 377. — Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte (Halla) 566. — Stabilität des Wechselstrombogens, eine Funktion des At.-Gew. der Metallelektroden (Guye u. Bron) 566. — Elektrizitätsleitung in Metallen u. Amalgamen (Kinsky) 566. — Amphotere Elektrolyte (Holmberg) 567. — Phänomene von Bose u. Gesetze der Berührungselektrizität (Guillaume) 661. 1080; (Perrin) 662. — Elektrochemische Stromerzeugung (Starck) 661. — Passivitätstheorien u. Passivität von Fe, Ni u. Cr (Fredenhagen) 662. — Einfl. der Temp. auf die EMK. der Elemente des Cd (Jonasst) 663. — Elektrochemisches Äquivalent des Ag (Kohlrausch) 663. — Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten (Lorenz u. Fox) 671. — Entladung von einem elektr. Punkt u. Natur der Entladung bei sehr kleinen Entfernungen (Earhart) 748. — Natur der Elektrizität (Gruner) 1004. — Minimumfunkenpotentiale (Almy) 749. 1320. — Potential, Potentialdifferenz, elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz, Leitfähigkeit u. Leitwert, Wert des mechanischen Wärmeäquivalents (A. E. F.) 1004. — Elektr. Bogen zwischen einer festen Elektrode u. einer Fl. (Athanasiadis) 1005. — Umgekehrte Elektrolyse (Turrentine) 1081. — Voltasche Zelle vom Danielltypus (Strachan) 1149. — Feste Elektrolyte, ihre Zers. durch den Strom u. ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten (Haber) 1226. — Affinitätsresiduum u. Additionsvermögen (Peters) 1231. — Gesetz der elektr. Erregung (Hoorweg) 1320. — Passivität in saurer Lsg. (Sackur) 1320. — Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von zwei Elektrolyten (Guyot) 1320. — Elektr. Doppelschicht (Billiter) 1321. — Gasbildung in Entladungsröhren (v. Hirsch) 1321. — Einfluß der Temp. auf die Kapazität des Bleiakkumulators (Hildebrand) 1322. — Wehneltscher Unterbrecher (Bary) 1403. — Potentialdifferenz zwischen Elektrode u. Elektrolyt (Hesehus) 1403. — Elektrodynamische Theorien von Maxwell und Lorentz (Ritz) 1484. — Elektrotechnik (Gerland) 1484. — Wasserstoffelektrode in sauren u. alkal. Lsgg. (Schmidt u. Finger) 1559. — Mikrowage zur Best. von elektrochemischen Äquivalenten u. Messung der D. von festen Körpern (Brill u. Evans) 1760. — Thermodynamik der Flüssigkeitsketten (Henderson) 1761. — Elektrochemie (Dony-Henault u. Gall) 1799. — Zeitlicher Verlauf der galvanischen Polarisation (Bunsel) 1799. — Elektr. Osmose (Frazer u. Holmes) 1845.
Leitfähigkeit. Leitfähigkeit fester Substanzen (Koenigsberger u. Schilling) 5. — Salzbildung u. Basizität der SS. (Bruni) 1710. 1911; (Bruni u. Aita) 1710. — Eigentümliche Form des elektr. Leitvermögens (Bädeker) 386. — Spez. Leitvermögen der atmosphär. Luft (Schering) 1005. — Leitfähigkeit der Lsgg. von Salzen in SS. (Pouchon) 1005. — Einfl. der Konzentration auf die Optimumtemp. der elektr. Leitfähigkeit der schwachen Elektrolyte mit negativer Dissoziationswärme (Wegelius) 1149. — Variation von Manganinwiderständen mit atmosphär. Feuchtigkeit (Smith) 1322. — Leitfähigkeit u. Ionisation von Salzen von Basen u. SS. in wss. Lsgg. bei hohen Tempp. (Noyes) 1323. — Basizität u. Stärke von SS. u. Phenolen

Digitized by Google

(Thiel u. Roemer) 1408. — Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen (Arndt u. Geßler) 1405. — D. u. Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Salze (Arndt u. Geßler) 1406. — Endleitfähigkeiten einiger Elektrolyte im Äthylalkohol (Dutoit u. Rappeport) 1560. — Elektr. Leitfähigkeit (Bronislawski) 1710. — Überführungsverss. mit Salpeter- u. Salzsäure (Noyes u. Kato) 1846.

Ionentheorie. Rolle der Ionisation bei chem. Rkk. (Oechsner de Coninck) 280. — Druckänderungen bei der Entladung durch H in Ggw. von O u. N (Chattock u. Tyndall) 749. — Best. der sekundären Ionisationskonstanten von zweibasischen SS. (Mc Coy) 924. — Ionisationskonstanten des zweiten H-Ions von zweibasischen SS. (Chandler) 924. — Ionenwanderung im heterogenen System (Spiro u. Henderson) 1560. — Wiedervereinigung von Gasionen (Rümelin) 1710. — Diffusion gasförmiger Ionen (Salles) 1711. — Graphische Darst. der Gleichgeww. zwischen SS. u. Basen in Lsg. (Henderson) 1762. — Berechnung von Ionenkonzentrationen aus Potentialmessungen von Konzentrationsketten (Lewis) 1762. — Spez. Ladung der Ionen die von h. Körpern ausgesandt werden (Richardson) 1972. — Best. der Ionenhydratation durch Messung von elektromotorischen Kräften (Lewis) 1150. 1972.

Elektronen. Kinetische Theorie der Metalle (Reboul) 473. — Positive, elektr. Ladungen; positive Elektronen (Becquerel) 567. 924; (Bestelmeyer) 1080. — Größe der Moleküle u. Ladung des Elektrons (Perrin) 1711.

Pyro- und thermoelektr. Erscheinungen. Eisenlichtbogen (Buisson u. Fabry) 280. — Selbstinduktionsfunken (Léauté) 473. — Thermoelektr. Kraft u. Peltiereffekt beim Übergange vom festen zum fl. Aggregatzustand (Cermak) 663. — Anwendung empfindlicher Detektoren für elektr. Wellen, die auf thermoelektr. Erscheinungen beruhen (Branly) 663. — Detektoren mit Tellur- u. Telluridspitzen (Branly) 1006. — Geschichtete positive Glimmlichtsäule (Holm) 1081. — Anwendung empfindlicher Detektoren für elektr. Wellen die auf thermoelektr. Erscheinungen beruhen (Tissot) 663. 1228. — Lichtbögen, die in einer von festen Wänden begrenzten Höhlung brennen (Minet) 1228. — Schichtung in der positiven Lichtsäule (Gehrcke) 1911. — Korpuskulartheorie der thermoelektr. Kräfte (Kunz) 1972.

Magnetische Erscheinungen. Molekulares Feld u. Ferromagnetismus (Weiss) 6. — Spez. Wärme u. Feldstärke von ferromagnet. Substanzen (Weiss, Beck) 473. — Chem. Rkk. im Magnetfelde (Berndt) 749. — Magnetische Empfindlichkeit der Lsgg. (Pascal) 842. — Magnetische Rotationsdispersion von Absorptionsbanden von seltenen Erden (Becquerel) 843. — Monomolekularer Reaktionsverlauf der Ammoniakzers. durch stille, elektr. Entladung (Pohl) 844; (Le Blanc) 1081. — Abhängigkeit der Permeabilität des Fe von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen (Schames) 1484. — Magnet. Rotation der elektr. Entladung (Mallik) 1559. — Hysteresisverlust etc. von Eisenlegierungen (Wilson, Winson u. O'Dell) 1666. — Magnetische Eigenschaften der sauerstoffhalt. Metallradikale (Pascal) 1911.

Dielektrizitätskonstante. Beziehung zwischen Ionisierungsvermögen u. Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel (Mac Coy) 1327. — Dielektr. Unters. am Glimmer (Mattenklodt) 1799.

Photochemie.

Farbenempfindliche Kollodiumemulsionen (Stenger u. Heller) 7. — Gelatose als Kolloidator (Liesegang) 8. — Photograph. Wrkg. des infraroten Lichtes (Gargam de Moncetz) 135. — Photograph. Aufnahme schwacher Spektren u. Nebel (Wood) 135. — Solarisationsphänomen etc. des latenten Bildes (Trivelli) 135. 1083. — Photographie des Wortes (Devaux-Charbonnel) 878. — Photochemie (Trautz) 567. 1406. — Silbergel in den photographischen Schichten (Lüppo-Cramer) 843. — Anodenstrahlen (Reichenheim) 1006. — Elektrooptische Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen (Chaudier) 1006. 1846. — Durch Röntgenstrahlen erzeugte sekundäre Kathodenstrahlen (Laub) 1007. — Elektrochemie des Lichts (Bancroft) 1081. — Photochemische Rkk. (Luther) 1082. — Elektrochem. u. elektromagnet. Theorien der photochem. Prozesse (Byk) 1082. — Photochemie organ. Verbb. (Stobbe) 1082. — Anwendung der Photochemie auf die Photographie (Schaum) 1083. — Mikroskop. Unters. photographischer Schichten (Scheffer) 1083. — Farbenphotographie (von Hübl) 1084. — Strahlungstheorie (Lorentz) 1084. — Chem. Wrkgg. des Lichtes (Ciamician) 1150. — Kathoden- und Kanalstrahlen an Hohlkathoden (Kunz) 1150. — Regelung, bezw. selbst-

Digitized by Google

tätige Aufrechterhaltung des Härtegrades von Röntgenröhren (Paschen) 1223*. — Ursache des Geruches, den Luft bei der Einw. der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe annimmt (Bordier und Nogier) 1228. — Photographische Wrkg. von Metallen u. H_2O_2 (Saeland) 1229. — Wrkg. ultravioletter Strahlen auf das Auge (Schanz) 1329. — Elektronenemission glühender Metalloxyde (Jentzsch) 1484. — Katalytische Rkk. des Sonnenlichts (Neuberg) 1485. — Bei der Elektronenemission glühender Körper auftretende Temperaturänderung (Wehnelt und Jentzsch) 1485. — Solarisation photographischer Platten (Walter) 1486. — Lichtempfindlichkeit der Kolloide (Meisling) 1486. — Positive Strahlen (Thomson) 1558. — Sekundäre Ionisation durch β-Strahlen (Bragg u. Madsen) 1561. — Adsorption u. Empfindlichkeit bei photograph. Präparaten (Lehmann) 1561. — Homogene sek. Röntgenstrahlen (Barkla u. Sadler) 1561. — Thermodynamische Behandlung photochemischer Prozesse (Weigert) 1763. — Röntgenstrahlen (Seitz) 1800. — Einw. von Resin etc. auf eine photograph. Platte im Dunkeln (Russell) 1846. — Silbersubhaloide (Trivelli) 1847. — Photochemie und Photographie (Valenta) 1912. — Magnet. Zerlegung der Lichtstrahlen (Zeeman) 1972. — Glimmlichterscheinung in einem evakuierten Quarzgefäß, erzeugt durch elektrostat. Induktion (Jervis-Smith) 1972. — Dispersionsformeln (Bremekamp) 1973. — Einfluß des Drucks auf die Ionisation in Gasen durch X-Strahlen (Rothé) 1973. — Sensibilisatoren für das Farbenanpassungsverf. (Limmer) 1975. — siehe auch: Photographie, S. LXIII.

Radioaktivität. Radioaktivität (Marckwald) 8. — Szintillierende Fluorescenz durch β-Strahlen (Regener) 8. — γ-Strahlen (Bragg u. Madsen) 8. — Gang der α-Strahlen (Duane) 185. 1847. — Radioaktive Gase (Ramsay) 217. — Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern (Greinacher) 378. — Lichtelektr. Kanalstrahlen (Dember) 378. — Geschwindigkeitsänderungen der α-, β- u. sekundären Strahlen von radioaktiven Substanzen im elektr. Feld (Eve) 379. — Verdopplung der Entaktivierungskurve von Leitern, die mit einer dielektr. Schicht bedeckt u. aktiviert werden (Sarasin u. Tommasina) 379. — Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Ra (Duane) 475. — Radioaktivität gewöhnlicher Metalle u. durchdringungskräftige Strahlung aus der Erde (Mc Lennan) 475. — Einfluß der Temp. auf radioakt. Umwandlungen (Engler) 664. — Strahlenverteilung an radioakt. Körpern (Schmidt) 1007. — Radioaktivität (Debierne) 1084. — Die sekundären γ-Strahlen, die durch die γ-Strahlen von Radium C erzeugt werden (Eve) 1084. — Umwandlungen der Elemente (Keller) 1229. — Strahlungserscheinungen trocknender Öle (Schmidt) 1666. — Verzögerung der α-Strahlen durch Metallfolien (Taylor) 1667. — Wirkungsbereich u. Absorption der α-Strahlen (Aschkinas) 1711. — Sekundäre β-Strahlen (Mc Clelland) 1763. — Schnelligkeit der sekundären Kathodenstrahlen in Gasen (Thomson) 1764. — Natur der γ-Strahlen (Thomson) 1764. — siehe auch: Ra, Ionium, Th, Kalium, Uran, geol. Chemie (S. XLVIII) etc.

Phosphorescenz; Fluorescenz; Luminescenz. Chemielumineszens (Trautz) 281. 1084. — Fluorescenz u. lichtelektr. Empfindlichkeit von organ. Substanzen (Stark u. Steubing) 750. 1800. — Fluorescierende Natriumdämpfe (Zickendraht) 1329.

Refraktion; Reflexion. Brechung u. Absorption des Lichtes in absorbierenden Medien (Erfle) 1085. — Einfluß eines natürlich aktiven Körpers auf das an ihm reflektierte Licht (Försterling) 1973.

Rotation; Polarisation. Polarimetr. Verss. mit kleinen Flüssigkeitsmengen (Donau) 475. — Magnet. Rotationspolarisation im Ultravioletten (Landau) 476. — Natürliche u. magnet. Drehung der Polarisationsebene in Krystallen (Voigt u. Honda) 1330. — Polarisation des Lichtes bei der Glasreflexion (Zehnder) 1229. — Elliptische Polarisation von Licht, das durch ein absorbierendes, natürlich-aktives Medium gegangen ist (Natanson) 1974.

Spektrum. Energetik u. Chemie der Bandenspektra (Stark) 8. — Asymm. Tripletts (Zeeman) 9. — Dissymmetrien Zeemanscher Triplets (Voigt) 9. — Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern (v. Baeyer u. Gehrcke) 136. 568. — Spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen im Wasserstoff (Stark u. Steubing) 137. 1008. — Funkenstrahlen in Flammen verschiedener Temp. u. deren Veränderungen (Hemsalech u. de Watteville) 568. — Anomale Dispersion der Metalldämpfe (Schön) 568. — Temperaturstrahlung u. Intensitätsverteilung im

Digitized by Google

Spektrum der Quecksilberlampe (Pflüger) 1007. — Serienspektren (Ritz) 1008. — Anomale Dispersion von Metalldämpfen (Erfle) 1229. — Diskontinuierliche Kathodenluminescenzspektra einiger arom. Verbb. (Fischer) 1406. — Einfluß der Temp. u. des Aggregatzustandes auf die Absorptionsspektra der geschmolzenen Salze (Retschinsky) 1487. — Spektrum der von einer glühenden Calciumoxydkathode in Quecksilberdampf ausgehenden Glimmentladung (Horton) 1847. — Einfluß von Temp. u. Magnetisierung bei selektiven Absorptions- u. Fluorescenzspektren (du Bois u. Elias) 1847.

Absorption des Lichtes. Abhängigkeit der selektiven Absorption von der Temp. u. Verhalten der ersten Elektronen eines Moleküls im Innern der Substanz (Kichling u. Koenigsberger) 925.

Triboluminescenz. Triboluminescenz von Mineralien (Karl) 217. — Triboluminescenz von racem. Verbb. (Gernez) 664. — Luminescenz (de Kowalski) 1974.

Thermochemie.

Kompressibilität, thermische Ausdehnung, Atomvolumen u. Atomwärme der Metalle (Grüneisen) 379. — Thermochem. Konstanten von organ. Verbb. (Redgrove) 476. 1765. — Thermodynamik (Trevor) 568. — Bunsenflamme (Haber) 1229. — Thermoströme in gepulverten Leitern (Ijew) 1407. — Best. des mechan. Wärmeäquivalents (Crémieu u. Rispail) 1975.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Explosion einer ammoniakal. Silberoxydlsg. (Matignon) 136. 752. — Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische (Fassbender) 568. — Oxydationserscheinungen (Jorissen) 1330.

Spezifische Wärme. Gesetz v. Dulong-Petit (Richarz) 476. 752. — Spezif. Wärme u. osmot. Druck von Lsgg. (Biron) 478. — Spez. Wärme v. Fll. die bei sehr tiefer Temp. fest werden (Battelli) 1488. — Best. der spez. Wärmen von Fll. (Richards u. Rowe) 1667. — Verhältnis $C_p/C_v = k$ in trockener, kohlensäurefreier Luft als Funktion des Druckes (Koch) 1848. — Spez. Wärmen u. Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen u. ihrer Mischungen (Bogojawlensky u. Winogradow) 1967.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Verdampfungsstudien (v. Jüptner) 1488. 1849. — Erstarrungserscheinungen an anorgan. Salzen u. Salzgemischen (Plato) 1668. — Änderung der freien Energie bei der B. von Carbonaten u. Hydroxyden (Johnston) 1975.

Katalyse.

Platinkatalase u. physiolog. Katalyse (Bokorny) 217. — Chem. Energie in der lebenden Zelle (Loew) 218. — Katalyse von Iminoäthern (Mc Cracken) 281; (Schlesinger) 1087. — Erregung u. Beeinflussung katalytischer Pulsationen durch elektr. Ströme (Bredig u. Wilke) 479. — Katalytische Rkk. und photochem. Gleichgewichte (Vanzetti) 1712.

Pulsierende Hg-H_2O_2-Katalyse (von Antropow) 9. — Rolle der Oxyde bei der Katalyse (Ipatjew) 480. — siehe auch: Pflanzenchemie, S. XXXII u. Tierchemie, S. XXXV.

Vorlesungsversuche.

Reduktion des $CaCO_3$; Glühen des Kalkspats (Küspert) 136. — Voltametr. Messungen (Rebenstorff) 380. — Demonstrat. der Gasgesetze (Dehn) 380. — Erzeugung von Phosphorwasserstoff (König) 381. — Dampfspannung des W. (Henrichsen) 482. — Darst. v. KW-stoffen (Spencer) 753. — Zers. der HNO_3 durch Wärme (Doermer) 843. — Verss. mit h. Wasserdampf (Rebenstorff) 1008. — Durch Funkenentladung in Luft gebildete Oxyde des N (Sommerlad) 1008. — Magnet u. glühendes Eisen (Stroman) 1008. — Hydrolyse gelöster Salze (Vanzetti) 1230. — Massenwirkungsgesetz (Abel) 1332. — Krystallisation des unterkühlten Wassers (Weinberg) 1489. 1978. — Saugwirkung strömenden Gases (Stroman) 1803. — Farbenthermoskop (Rebenstorff) 1803.

Digitized by Google

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Anorgan. Chemie (Hofmann) 1978. — Molekularzustand der geschmolzenen Salze (Lorenz u. Kaufler) 1912.

Sauerstoff.

Spektra des Sauerstoffs (Dopplereffekt bei Kanalstrahlen) (Stark) 136. — Ozon (Ladenburg) 569. — Ozonisierung der Luft durch die Salze u. die Emanation des Radiums (Nasini u. Levi) 1090. — Chem. Lichtwrkgg., Ozonzersetzung durch Licht (Weigert) 1331. — Messung einer homogenen chem. Rk. in einem Gase. Therm. Zers. des Ozons (Clarke u. Chapman) 1409. — M. aus Na_2O_2 zur Entw. von O (Wolter) 1765.

Wasserstoffsuperoxyd.

Photograph. Wrkg. von H_2O_2 u. seine vermeintliche Radioaktivität (Dony O. u. A.) 569. — Erzeugung von Wasserstoffperoxyd durch Aluminium u. Zink (Barnes u. Shearer) 1151. — Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds (Abel) 1331.

Wasser.

Zustand des Wasserdampfes (Bose) 11. — Elektr. Dispersion des W. (Beaulard) 11. — Verh. von Kernen reinen W. (Barus) 11. — Zers. des Wasserdampfes durch elektr. Funken (Holt jun. u. Hopkinson) 754. — Erstarrungstemp. von W. in zugeschmolzenen Röhren (Miers u. Isaac) 1008. — Platinthermometer u. Sättigungsdruck des Wasserdampfes zwischen 50 u. 200° (Holborn u. Henning) 1230.

Luft.

Ursprung des Ozons der Luft u. wechselnder Gehalt derselben an CO_2 (Henriet u. Bonyssy) 93. — Seltene Gase in der Atmosphäre bei verschiedener Höhe (Teisserenc de Port) 823. — Inerte Gase der Atmosphäre (Ramsay) 1486. 1978. — Abscheidung der seltenen Gase aus der Luft (Claude) 1669. — Gase der Atmosphäre in fl. Luft (Bordas u. Touplain) 1632. — Prozentgehalt an Edelgase in der Atmosphäre (Ramsay) 1712. — Spektrum der leichteren Bestandteile der Luft (Watson) 1978. — Schwere Bestandteile der Atmosphäre (Moore) 1979. — s. auch: Geologische Chemie, S. XLVIII.

Schwefel.

Thermodynamik des Sulfurylchloridgleichgewichts (Trautz etc.) 11. 1153. — Wasserstoffpersulfid. Hydrotrisulfid u. Hydrodisulfid (Bloch u. Höhn) 218. 219. 220. — Schwefelverbb. (Bloch) 221. — Einw. von K_2SO_3 auf $K_2S_4O_6$ (Colefax) 282. — Dampfdruck des S bei niedrigen Temperaturen (Ruff u. Graf) 282. — Zähigkeitsänderung des fl. S (Rotinjanz) 881. — Einw. von Metallen auf wss. Lsgg. von Persulfaten (Levi, Migliornii u. Ercolini) 482. — Augenblickliche Oxydation des S u. der Sulfide (Pollacci) 664. — Oberflächenspannung von S bei Erhöhung der Temp. (Capelle) 754. — Kolloider Schwefel (Raffo) 844. — Wasserstoffpersulfid (Schenck u. Faleke) 1009. — Thiozonid. Schwefel u. seine ringförmigen Verbb. (Erdmann) 1087. — Schaumstruktur d. Schwefels u. deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektr. Eigenschaften u. Krystallbldg. (Quincke) 1151. — Elektr. Leitfähigkeit des fl. Schwefels (Wigand) 1803. — Umwandlung im fl. Schwefel u. Schmelzwärme der monoklinen S. (Wigand) 1809. — Niederste Oxyde des H_2S (Fromm) 1808. — Absol. D. von H_2S (Baume u. Perrot) 1979. — Elektr. Eigenschaften von verd. Schwefelsäure (Whetham u. Paine) 1980. — Tri- u. Tetrathionate der Alkalien (Mackenzie u. Marshall) 1980.

Selen.

Emissionsvermögen u. Belichtung des kryst. Selens (Amaduzzi) 283. — Anwendung von Se-Dampf zur Herst. von lichtempfindlichen Zellen (Gripenberg) 665. — Strukturisomerie asymmetr. Selenite (Marino) 1009. — Selen u. Jod (Pellini u. Pedrina) 1010. — Einfl. d. Feuchtigkeit auf die elektr. Eigenschaften des Selens (Ries) 1230. — Elektrolyt. B. von Selensäuren aus Bleiselenat (Mathers) 1489.

Tellur.

Strahlen von Te, P, As, Sb, C, Si u. B (Gramont) 570. — Einw. von wasserfreien Chloriden auf Te u. TeO_2 (Lenher) 665. — Einheitlichkeit von Tellur (Lenher) 666. — Telluride von As u. Bi. Kryoskopische Konstante des Tellurs (Pélabon) 667.

Digitized by Google

Chlor.

Best. der Tempp. der größten D. von wss. HCl-Lsgg. u. deren Ausdehnungskoeffizienten (Tschernaja) 484. — Verdampfungswärmen der fl. Halogenwasserstoffe u. von H_2S (Elliott u. Mc Intosh) 570. — Überführungszahl der verd. HCl (Drucker u. Kršnjavi) 754. — Reaktionsfähigkeit der Halogene in bezug auf Metalle (Schuyten) 1010. — Nichtexistenz eines polymeren Cl (Briner u. Durand) 1713.

Brom und Jod.

Oxydation durch Jod- und Bromsäuren (Baubigny) 137. 755.
Verbb. des S mit J (Ephraim) 755. — Jod-Jodidmolekül (Lami) 755. — Dissoziation der Polyjodide der Alkalimetalle u. der Ammoniumradikale (Dawson) 925. — Perhalogensalze (Tinkler) 1489. — Stromspannungskurve in Jod-Jodkaliumlsgg. (Brunner) 1765. — Photochem. Oxydation des HJ durch O (Plotnikow) 1850.

Stickstoff.

Zers. der untersalpetrigen S. (Divers) 138. — Polymorphe Veränderungen von Ammoniumnitrat (Behn) 138. — Elektroreduktion des Hydroxylamins (Rothmund u. Flaschner) 138. — Brechungsexponenten von gasförmigem NO, SO_2 u. SO_3 (Cuthbertson u. Metcalfe) 138. — Löslichkeit von NO in wss. Lsgg. von $FeSO_4$ etc. (Usher) 881. — Stickstoffmetalle u. ihre magnetischen Eigenschaften (Shukow) 484. — Ammoniakgleichgewicht (Jost) 484; (Haber u. Le Rossignol) 1154. — Luftverbrennung im elektr. Flammenbogen (Grau u. Russ) 667. — Abscheidung des N aus Gasgemischen (Erdmann) 739*. — Temp. der Dissoziation von NH_3 u. CO (Woltereck) 1090. — Einw. der stillen Entladung auf feuchten Stickstoff u. feuchtes Stickoxyd (Löb) 1090. — Stickstoffwasserstoffsäure (Thiele) 1258. — Oxydation von Ammoniak u. organ. Basen durch Kontaktsubstanzen (Orlow) 1499. — Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen (Haber u. Koenig) 1562. — Rk. zwischen Stickoxyd u. Sauerstoff (Holwech) 1669. — Hydroxylamin (Ebler u. Schott) 1766. — Einw. von nitrosen Gasen u. O auf W. (Foerster u. Koch) 1767. — Thermochem. Äpuivalent u. Thermochemie von N (Thomlinson) 1982. — Spontane Krystallisation der Lsgg. von Alkalinitraten (Jones) 1982.

Argon u. Helium.

Brechungsindex u. Dispersion von Licht in Argon und Helium (Burton) 139. — Darst. von Argon aus Luft mit Calciumcarbid (Fischer u. Ringe) 283. — Nichtmetallische Elemente, Wertigkeit u. spezif. Gewicht (Woodiwiss) 382. — Argon als Begleiter radioaktiver Zirkonminerale (v. Antropow) 1332. — Prodd. der Lichtbogen u. Funkenentladungen in fl. Argon (Fischer u. Iliovici) 1913.
Anzahl der quasielastisch gebundenen Elektronen im He-Atom (Erfle) 12. — Best. der DE. von He (Hochheim) 571. — Brechung u. Dispersion des Heliums (Herrmann) 668. — Fl. Helium (Onnes) 1091. 1332. — Verflüssigung des Heliums (Lorentz) 1091. — Darst. von Helium aus primären radioaktiven Elementen (Soddy) 1491.

Phosphor.

Einw. von NH_3 auf Phosphor (Stock und Johannsen) 12. — Krystallsystem des Hittorfschen P (v. Wolff) 139. — Einw. von Ammoniak auf Chlorphosphorstickstoff (Besson u. Rosset) 222. — Hydrate der Phosphorsäuren (Giran) 285. — Phosphoroxybromid (Berger) 881. — Mol.-Geww. der Phosphorsäuren (Giran) 485. — Polyphosphate (Parravano und Calcagni) 668. — Hydrate und Mol.-Geww. der Phosphorsäuren (Giran) 845. — Saure Phosphate (Parravano u. Mieli) 926. — Umwandlung des gel. Phosphors (Colson) 926. — Molekulargröße und Hydrate der Unterphosphorsäure (Rosenheim und Pritze) 1154. — Konst. der phosphorigen S. (Palazzo und Maggiacomo) 1154. — B. von kolloidem P (Lottermoser) 1768.

Arsen.

Polymere Formen des Arsenmetalls (Erdmann u. Reppert) 14. — Ammoniakal. Arsenchlorür (Besson u. Rosset) 285. — Verbb. des AsF_5 und SbF_5 mit NOF (Ruff, Stäuber und Graf) 571. — Einw. von Se u. Te auf AsH_3 u. SbH_3 (Jones) 572. — Koagulation des As_2S_3 durch $BaCl_2$ (Duclaux) 1562. — Sublimation von As (Jonker) 1713.

Antimon.

Einw. von KJ u. HCl auf Antimonsäure (Kolb und Formhals) 139. — Gefälltes Antimonsulfid (Youtz) 756. — Alkalisulfostibiate (Donk) 1562. — Bestst. im System Natriumsulfostibiat, Natrium-

Digitized by Google

thiosulfat, W. (Donk) 1568. — Antimonchlorür als ionisierendes Lösungsmittel (Klemensiewicz) 1850.

Bor.

Borstickstoff u. Calciumborid (Stock u. Holle) 286. — Krystallisiertes Bor (Biltz) 845. — Borsulfid aus Ferro- u. Manganbor (Hoffmann) 927.

Silicium.

Verbb. von Si u. Pd (Lebeau u. Jolibois) 15. — Tonerdesilicate (Ulffers) 146. — Darst. der Kieselsäure (Mügge) 287. — Kieselsäuren von Tschermak (Van Bemmelen) 669. — Einw. der H_3PO_4 auf Kieselsäure u. Silicatgläser (Hüttner) 927. — Ultraviolettes Spektrum des Siliciums (de Gramont u. de Watteville) 1233. — Gefällte Kieselsäure (Le Chatelier) 1768. — Siliciumjodoform (Ruff) 1804.

Wasserstoff.

DE. von Gasen bei hohem Druck (Tangl) 140. — Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff (Ladenburg) 1011.

Metalle.

Verhalten von Metallen beim Erhitzen in Ammoniak (Henderson u. Galletly) 15. — Thermische Ausdehnung u. spez. Wärme der Metalle (Grüneisen) 140. — Zerstäubung der Kathoden in verd. Gasen (Fischer u. Hähnel) 382. 928. 1563; (Walter) 1563; (Kohlschütter) 928. 1563. — Thermitreaktionen (Goldschmidt) 1234.

Kalium.

Elektrolyse der Alkalichloride (Brochet) 16. — Polyjodide von K, Rb u. Cs (Foote u. Chalker) 16. — Ggw. von Kaliumperchlorat in Kaliumchlorat (Klobbie u. Visser) 223. — Spez. Leitfähigkeit von geschmolzenem KNO_3 und $NaNO_3$ (Bogorodski) 382. — Radioaktivität von Kalium etc. (Mc Lennan) 485. 757; (Mc Lennan u. Kennedy) 1332. — Saure Kaliumsulfide (Arzalier) 756. — Legierungen nitridbildender Metalle (Beck) 1234. — Viscosität nicht wss. Lsgg. von Kaliumjodid (Getman) 1332. — Herleitung des Namen Pottasche (v. Lippmann) 1409; (Reisenegger) 1713; (Witt) 1713; (König) 1983. — Kolloidamorphe Bildungen gut krystallisierbarer u. wasserlösl. Salze der erdalkalischen Metalle (v. Weimarn) 1564. 1983. — Lsgg. von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Kraus) 1988.

Natrium.

Lsgg. der Alkalimetalle in fl. Ammoniak (Ruff u. Zedner) 141. — Spontane Krystallisation von Na_2SO_4-Lsgg. (Hartley, Jones u. Hutchinson) 287. — Lsgg. von Metallen in nichtmetallischen Lösungsmitteln. Scheinbares Mol.-Gew. von Na in fl. Ammoniak (Kraus) 1669. — Reziprokes Salzpaar $NaCl$-H_2SO_4; KCl-Na_2SO_4 (Jänecke) 1664.

Ammonium.

Dampfdruck von trocknem u. gewöhnlichem Salmiak (Abegg) 485. 1851; (Van Laar) 669. — Oxydation von Ammoniak im Ammoniumpersulfat (Levi u. Migliorini) 929. — Rk. zwischen Ammoniumpersulfat u. Natriumperoxyd (Kempf u. Oehler) 1011.

Thallium, Rubidium.

Neues Doppelsalz des Thalliums (Kohn) 929.

Bildungswärmen der Alkalioxyde (Rengade) 846.

Lithium.

B. von Verbb. zwischen Metallen u. Ammoniak (Kraus) 929. — Lithiumnitrit; seine Zers. durch Hitze (Rây) 1012.

Calcium.

Dissoziationsdrucke von Metallhydroxyden u. Carbonaten (Johnston) 17. — Calcium (Erdmann u. Van der Smissen) 18. — Cäsiumdicalciumsulfat (D'Ans) 19. — Neutrale Tripelsulfate des Calciums (D'Ans) 19. — Calciumsilicid (Hackspill) 142. — Silicide des Ca etc. (Goldschmidt) 271*. — Kolloide u. gelatinöse Verbb. der Erdalkalien (Neuberg u. Rewald) 485. — Unters. über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums (Meisenbach u. Bogenspek) 578. — Calciumphosphate (Basset, jr.) 757. — Flammenspektren des Ca (Hemsalech u. de Watteville) 930. — Löslichkeitsänderung des Ca-Sulfats u. seine Hydratationsgeschwindigkeit (Rohland) 1091. — Krystallisation der alkal. Erden, insbesondere des Kalkes aus ihren Nitraten (Brügelmann) 1092. — Wellenlänge der Reststrahlen von Gips (Koch) 1235.

Barium.

Langwelliger Teil des Spektrums von Ba

Digitized by Google

(Hoeller) 143. — Kolloid. $BaSO_4$ (Recoura) 573. — Spez. Wärmen von Baryt, Witherit u. des geschmolzenen Kalkes (Latschenko) 669.

Strontium.

Hydrate des Sr u. Ba (de Forcrand) 759. — Einw. lösl. Körper auf unlösliche (Oechsner de Coninck u. Arzalier) 1092.

Aluminium.

Si-Al-Legierungen (Fraenkel) 143. — Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$ (Weyberg) 288. — Alumosilicat $K_2Al_2SiO_6$ (Weyberg) 288. — Aluminiumbromid u. seine latente Schmelzwärme (Kablukow) 486. — Rk. zwischen Al u. Kohle (Weston u. Ellis) 1012. — Thermochemie von Al (Thomlinson) 1489.

Beryllium.

Struktur einiger Salze des Berylliums (Tanatar u. Kurowski) 1409.

Cer und seltene Erden.

Seltene Erden (Erdmann u. Wirth) 383. — Trennung der seltenen Erden (James) 669. — Stellung der Elemente der seltenen Erden im period. System (Brauner) 1154. — Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Uranylsalzen (Hauser) 1564. — Sulfide der seltenen Erden (Biltz) 1713.

Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat (Wirth) 223.

Spektrum von Neo-Erbiumoxyd (Hofmann u. Bugge) 1983.

Zerlegung des Ytterbiums (Auer v. Welsbach) 573; (Urbain) 980. — Magnetisierungszahlen seltener Erden (Meyer) 1984.

Scandium (Crookes) 384. — Verbreitung des Scandiums auf der Erde (Eberhard) 670.

Zirkon.

Kolloides Zirkonium (Wedekind u. Lewis) 20. — Darst. u. Eigenschaften des Zirkontetrafluorids (Wolter) 671. — Zirkonquecksilberdoppelsalz (Peters) 1235. — Eisenfreies natürl. Zirkonoxyd (Wedekind) 1851.

Chrom.

Sulfatochromchlorid (Weinland u. Schumann) 143. — Stereoisomere Aquo- u. Hydroxosalze (Pfeiffer) 143. — Zers. von Ammoniumdichromat durch Hitze (Hooton) 146. — Magnet. Oxyde des Cr (Shukow) 486. — Mehrkernige Cr-Salze (Pfeiffer, Vorster u. Stern) 574. — Gemischte Luteosalze (Pfeiffer, Gassmann u. Pietsch) 575. — Katalyse in heterogenen Systemen. Zers. des Chromchlorürs am Pt-Blech (Jabłczyński) 576. — Isomerieerscheinungen bei Cr-Salzen (Pfeiffer) 576. — Ammoniumdoppelchromate (Gröger) 760. — Zers. der Chromsäure durch Wasserstoffperoxyd (Riesenfeld) 1155. — Red. von schwer schmelzbaren Oxyden durch Kohle (Greenwood) 1156. — Salze einer Acetatochrombase (Weinland) 1235. — Optische Unters. von Chromat- u. Permanganatlsgg. (Hantzsch u. Clark) 1490. — Verbindungswärme von Säureanhydriden mit Natriumoxyd u. Verbrennungswärme von Cr (Mixter) 1670. — Ameisensäure u. essigsaure Salze des Cr (Werner etc.) 1670. — Chromtetroxydverbb. (Riesenfeld) 1768. — Red. von Chromsäure durch Oxalsäure (Jablczyński) 1851.

Eisen.

Reines Eisen (Kreusler) 20. — Ferronitrosulfüre (Bellucci u. De Cesaris) 21. 1237. — Spektrum des Fe in der Flamme des Knallgasgebläses (Hemsalech u. de Watteville) 21. — Absetzungen von Eisensalzen (Conroy) 21. — Magnet. Eigenschaften von reinem Eisen (Gumlich) 146. — Elektrolyteisen (Amberg) 224. — Eisen u. Phosphor (Saklatwalla) 224. — Gleichgewichtsbedingungen der Systeme aus $FeCl_3$, K_4FeCy_6 u. H_2O (Wolshina) 486. — Roussinsche Salze (Bellucci u. de Cesaris) 487. 1237. — Künstl. Peroxydiastasen (Wolff) 577. 1914. — Einfluß von Verbb. des Fe u. von Peroxydasen bei der Katalyse von HJ durch H_2O_2 (Wolff u. de Stoeklin) 578. — Besieh. zwisch. magnet. u. chem. Eigenschaften der komplexen Eisensalze (Pascal) 578. — Ferrinitrososulfüre (Cambi) 578. — Leitvermögen von Eisenchlorid u. -chlorürlsgg. u. Struktur des Chlorids (Jufereff) 846. — Autoxydation des in W. gel. Ferrodicarbonats (Just) 847. — Oxydationsprodd. v. Ferrisalzen (Bongiovanni) 980. — Eisen-Silicium-Kohlenstoff-Legierungen (Gontermann) 1157. — B. von Eisenlegierungen (Greenwood) 1157. — Einw. von Ferrisalzen auf die Oxydationsgeschwind. v. Ferrosalzen u. ihre katalyt. Wrkg. (Green) 1333. — Pseudolsgg. des Ferrihydroxyds (Giolitti) 1409. — Darst. eines l. Eisenarsenats (Power u. Rogerson) 1490. — Dissoziationsdruck von Ferrioxyd (Wal-

Digitized by Google

den) 1497. — Hydrolyse von Eisenperchlorid (Malfitano u. Michel) 1984.

Zink.

Elektrolysen auf geneigten Flächen (Goldschmidt) 146. — Amalgamiertes Zn (Van Deventer) 385. — Elektr. Leitfäh. der Systeme $ZnSO_4$, NH_3 u. H_2O (Tschumanow) 487. — Alkalidoppelchloride u. -bromide des Zinks (Ephraim) 847. — Zinkphosphide (Jolibois) 1985.

Thorium.

Jodomercurate von Th u. Al (Duboin) 22. — Thoriumfluorid u. -oxyfluorid (Chauvenet) 22. — Thoriumsulfid (Kunheim & Co.) 1140*. — Aktivität der Emanation von Thorium u. Aktinium (Bronson) 1155. — Wärmeentw. in einer Thoroxydmasse infolge v. Radioaktivität (Pegram u. Webb) 1851.

Mesothorium (Hahn) 487.

Mangan.

Mangan u. seine Legierungen mit C (Stadeler) 22. — Verhalten von zeolithartigen Körpern gegen wss. Lsgg. von Mangansulfat (Lührig u. Becker) 146. — Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf Mangandioxyd (Holmes u. Manuel) 1012. — Redukt. schwefelsaurer Lsgg. von Kaliumpermanganat in Ggw. v. Mineralsalzen (Warýnski u. Tcheichvili) 1410. — Ferromagnetische N-Verbb. des Mn (Wedekind u. Veit) 1915.

Kobalt.

Einw. von Arsenchlorid u. von Arsen auf Kobalt (Ducelliez) 1092. — Verbb. von Kobaltnitriten mit p-Toluidin, Diazoaminotoluol, Hydrazin u. Nitrosohydrazin (Hofmann u. Buchner) 1237. — Jodopentamminkobaltisalze $\left[Co^{J}_{(NH_3)_5}\right]X_2$ (Werner) 1833. — Thermoelektrizität v. Co (Pécheux) 1410. — Flüchtige Verb. v. Co mit CO (Mond, Hirtz u. Cowap) 1491.

Nickel.

Reduktion u. Oxydation v. Nickeloxyden bei gewöhnlichem und hohem Druck (Ipatjew) 147. — Schwefelverbb. von Ni u. Co (Bellucci, I. u. L.) 760. — Freie Bildungsenergie v. Nickelchlorid (de Kay Thompson) 931. — Einw. von Arsentrichlorid auf Ni und Nickelarsenide (Vigouroux) 1093. — Nickel u. Wasserstoff (Mayer u. Altmayer) 1238. — Verbb. v. Nickel mit Phosphor (Konstantinow) 1673.

Uran.

Uran (Giolitti u. Tavanti) 1835. — Strahlung des Uran-X (Levin) 1492.

Radium, Radiumemanation, Aktinium, Ionium etc.

Absorption von β-Strahlen einiger Radioelemente (Hahn u. Meitner) 23. — Sekundärstrahlen des Ra (Starke) 23. — γ-Strahlen des Ra (Kleeman) 24. — Energie des Ra (Borodowski) 488. — Umwandlung der Ra-Emanation (Sidgwick u. Tizard) 488. — Best. des Mol.-Gew. der Radiumemanation (Perkins) 489. — Kondensation der Aktinium- u. Thoriumemanation (Kinoshita) 760. — Lebensdauer von Ra (Boltwood) 761. 1093. — Atomgew. des Ra (Thorpe) 761. — Radiumemanation (Rutherford) 1093. 1916. — Spektrum der Emanation des Radiums (Rutherford u. Royds) 1094. — B. von Nebeln in Ggw. der Radiumemanation (Curie) 1239. — Verarbeitung von Uranpecherzrückständen (Haitinger u. Ulrich) 1491. — Wärmeentw. des Radiums (v. Schweidler u. Hess) 1564. — Uran u. Radium (Soddy) 1565. — Abklingungsgesetz von in W. gel. Radiumemanation (Moore) 1674. — Die von den radioaktiven Substanzen ausgesandten α-Teilchen (Rutherford u. Geiger) 1852. 1853. — Wrkg. von Radiumemanation auf W. und Gase (Cameron u. Ramsay) 1852; (Rutherford u. Royds) 1986. — Atomgew. von Ra u. anderen Elementen (Wilde) 1985. — Radiologie (Reychler) 1985. — Spektrum der Radiumemanation (Cameron und Ramsay) 1986. — Unbeständigkeit des Radiumbromids (Ramsay) 1986. — Zerstreuung der α-Teilchen durch Materie (Geiger) 1987.

Elektr. Ladung des aktiven Beschlages von Aktinium (Russ) 385. — Aktinium C. (Hahn u. Meitner) 1493. — β-Strahlen des Aktiniums (Hahn u. Meitner) 1916. — Ionium (Boltwood) 24.

Blei.

Verbb. von Pb mit salpetriger Säure (Chilesotti) 1013. 1335. 1566. — Schmelzen u. Sublimieren einiger Sulfide (Biltz) 1094. — Komplexe Nitrite von K u. Pb (Meldrum) 1493. — Kaliumbleiperjodid (Meldrum) 1493. — Chem. Gleichgewichte bei der Rk. zwischen Blei-

Digitized by Google

sulfid u. seinen Oxydationsprodd. (Schenck u. Rassbach) 1494.

Quecksilber.

Dispersion von gasförmigem Hg-, S-, P-Dampf u. He (Cuthbertson u. Metcalfe) 148. — Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen (Herz u. Kuhn) 148. — Hg-Verbb. mit komplexen Kationen (Borelli) 288. 1987. — Beständigkeit bezw. Konstitution der verd. Amalgame der Alkali- bezw. Erdalkalimetalle (Mc Phail Smith) 761. — Ternäres System: Sublimat, Chlorammonium u. W. bei 80° (Meerburg) 762. — Zerlegung des Quecksilberjodids (Kohn) 848. — Nichtelektrolyt. Auflösung von Hg in H_2O u. anderen Fll. (Christoff) 1495. — Wärmekapazität des Hg (Kurbatow) 1566. — Löslichkeit von AgCl in Mercurinitratlsgg. (Buttle u. Hewitt) 1771. — Dampfdruck von Hg (Laby) 1989.

Silber.

Verbb. von Silberselenid mit denen von As, Sb u. Bi (Pélabon) 25. — Löslichkeit von AgJ in Ammoniak (Baubigny) 290. 763. — Molekularvol. der Nitrite von Ag, Hg u. der Alkalien (Rây) 385. — Elektrolyt. Darst. von reaktionsfähigem Ag (Tananajew) 385. — Graues Silber (Pissarshewski) 579. — Hydrosol- u. Hydrogelbildungsvorgang (Lottermoser u. Rothe) 848. — Quant. Angaben v. Dissoziationsspektren (de Gramont) 1007. — Synthese v. Silbernitrat; Best. des At.-Gew. von S (Hinrichs) 1410. — Rk. zwischen Silbersulfid u. Silbersulfat (Sackur) 1715.

Kupfer.

Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbb. (Guertler) 25; (Rudolfi) 26. — Rkk. von Cu, Bi und Ag mit HNO_3 (Stansbie) 25. — Löslichkeit, Transport und Ablagerung von Cu, Ag und Au (Stokes) 149. — Elektrolyt. Oxydation des Cu (Schmiedt) 386. — Elektr. Leitvermögen von festem Cuprojodid (Bädeker und Pauli) 386. — Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Cu,Se, Ag-Ag_2Se, Pb-PbSe (Friedrich und Leroux) 489. — Dreikomponentensystem CuO, SO_3, H_2O bei 25° (Bell u. Taber) 579. — Rk. zwischen Cu u. HNO_3 in Ggw. von Metallnitraten (Rennie, Higgin und Cooke) 579. — Doppelsalze von $CuSO_4$ (Schreinemakers) 848. — Cuproammoniumhalide (Lloyd) 1386. — Löslichkeit von basischem Kupfercarbonat in Lsgg. von Kohlensäure (Free) 1495. — Dissoziationsdrucke von gewissen Oxyden von Cu, Co, Ni u. Sb (Foote u. Smith) 1496. — Einfl. der Emanation des Radiums auf Lsgg. von Cu-Salzen (Curie und Gleditsch) 1565. 1916. — Flammenspektrum des Kupferchlorids (Kien) 1854. — System: W.-NaCl-$BaCl_2$-$CuCl_2$ (Schreinemakers u. de Baat) 1916. — Elektrolyse v. Cu-Lsgg. (Meyer) 1989.

Wismut.

Synthese von Wismutoxyd (Gutbier und Birckenbach) 26. — Oxyde des fünfwertigen Bi (Gutbier u. Micheler) 848. — Schmelzkurven der Systeme Bi-Cl u. Bi-Br (Eggink) 1805.

Cadmium.

Best. der Änderung der freien Energie bei der B. von geschm. Schwermetallsalzen (Lorenz u. Fox) 671.

Zinn.

Elektrolyt. B. von Zinnperoxydverbb. (Coppadoro) 490. — Zinn (Cohen) 1336; (Dott) 1498. — Zinnpest (Cohen) 1336; (v. Hasslinger) 1806. — Reduktion von Zinnoxyd (Dott) 1989.

Molybdän.

Komplexe Säuren (Miolati u. Pizzighelli) 26. — Complexe Molybdate der seltenen Erden (Barbieri) 28. — Hexarhodanatosalze des Mo (Maas u. Sand) 149. 1715. — Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns (Rosenheim u. Garfunkel) 672.

Wolfram.

Silicide von Wo u. Mo (Defacqz) 29. — Komplexe Ozosalze des Wolframs (Mazzucchelli u. Inghilleri) 931.

Titan.

Phosphide des Ti u. Zr (Gewecke) 29. — Titanstickstoff, Titanstickstoffhalogenide (Ruff u. Eisner) 490. — Titanojodid TiJ_2 (Defacqz u. Copaux) 673. 1337.

Vanadin.

Hypovanadinsäure (Gain) 386. — Reduktion der Vanadinsäure durch Jodkalium in Ggw. von Essigsäure u. Chloressigsäuren (Warynski u. Mdivani) 763.

Digitized by Google

Tantal.

Härten von weichem Tantalmetall (Siemens & Halske) 559*.

Gold.

Lichtbrechung des Au, Ag, Cu u. Pt (Barvíř) 149. — Einw. von $AgNO_3$ auf Chlorgoldsäure, Knallgold (Jacobsen) 225. — Opt. Eigenschaften von kolloidalen Goldlsgg. (Steubing) 290. — Red. von Goldchlorid durch Kohle (Avery) 580. — Derivv. eines komplexen Chlorids von Au u. P (Levi-Malvano) 932. — Komplexe Goldsulfite (Rosenheim, Hertzmann u. Pritze) 1013. — Löslichkeit von metall. Gold in HCl in Ggw. organ. Substanzen (Awerkiew) 1566.

Platin.

Änderung der D. u. spezifischen Wärme bei Pt u. Ni durch Bearbeitung etc. (Schlett) 150. — Gleichgewichte zwischen Metallen u. Metallsalzlsgg. (Bose) 225. — Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid (Archibald, Wilcox u. Buckley) 226. — Konstitution von komplexen Salzen (Friend) 888. — Verb. bei der Addition von NH_3 an Äthylphosphoplatinchlorid (Herty und Davis) 934. — Platin. V., Gewinnung und Anwendung (Geibel) 1240. — Komplexe Verbb. (Briggs) 1337. — Oxydationsfähigkeit des Platins (Marie) 1498.

Iridium.

Alkalichloroiridate u. -iridite (Delépine) 291. 1337. — Alkalichloroiridite (Vèzes) 389. — Reduktion der Alkalichloroiridate durch Oxalsäure (Delépine) 763. — Iridiumoxalate (Gialdini) 1916.

Legierungen.

Legierungen des Ag (Pannain) 29. — Legierungen von Co u. Pb (Ducelliez) 150. — Leitfäh. der Legierungen u. ihr Temperaturkoeffizient (Guertler) 389; (Rudolfi) 1338. — Antimonide des Fe u. Cd (Kurnakow u. Konstantinow) 492. — Legierungen von Pt mit Sn (Podkopajew) 493. — Konstitution der Zink-Kupfer-Nickel-Legierungen, sowie der binären Systeme Cu-Ni, Zn-Cu, Zn-Ni (Tafel) 673. — Legierungen von Fe u. C (Charpy) 674. — Einfl. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zus. gesättigter Mischkrystalle (v. Lepkowski) 1095. — Legierung von Thorium u. Nickel (Chauvenet) 1095. — Legierungen des Co mit Zn, Sb, Pb, Bi, Th, Sn, Cd, Cr u. Si (Lewkonja) 1159. — Pyrophore Legierungen (Weiß) 1240. — Chrom- u. Manganlegierungen (Hindrichs) 1241. 1771. — Härte von metallischen Legierungen (Ssaposhnikow) 1338. — Legierungen von Cu u. Sn (Giolitti und Tavanti) 1411. — Kobalt-Zinn-Legierungen (Shemtschushny u. Bielynski) 1498. — Legierungen von Pd mit Pb (Puschin u. Paschski) 1567. — Messing (Vogel) 1917. — Härte der festen Lsgg. der Metalle u. chem. Verbb. (Kurnakow u. Shemtschushny) 1990.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Organ. Chemie (Wedekind u. Weisswange) 291.

Flüchtigkeit in gewissen Gruppen gemischt. C-Verbb. (Henry) 30. — Relative Flüchtigkeit verschiedener Essigestergruppen (Henry) 30. — Farbe u. Konstitution von organ. Verbb. (Skita) 494. — Konstitution des Kohlenstoffmoleküls (Thomlinson) 1160. — Thermochem. Beweis f. Baeyers Spannungstheorie (Redgrove) 1242. — Fluorescenz u. organ. Chemie (Ley) 1499.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Diäthylisopropylmethan (Clarke) 30. — Gemischte Trihalogenderivv. von Methan (Auger) 30. — Physik. Eigenschaften von Butan u. Isobutan (Lebeau) 291. — Therm. Zers. von KW-stoffen (Bone u. Coward) 763. — Mol.-Geww. des Hexekontans (Struve) 849. — Tetrachlorkohlenstoff (Breteau) 933. — Methyläthylisobutylmethan (Clarke) 1014. — Zers. von Chlf. durch alkoh. Laugen

Digitized by Google

(Moßler) 1015. — Thermochem. Bezieh. von C, H u. O (Thomlinson) 1161. 1854. — Methansynthesen mit Calciumhydrür (Mayer u. Altmayer) 1243. — Berechnung von KW-stoffgleichgewichten (v. Wartenberg) 1339. — Tetrachlorkohlenstoff (Cote) 1411.

Acetylentetrachlorid u. Derivv. (Konsort. f. elektrochem. Ind.) 292. — Addition von Ammoniak an asymmetr. organ. Oxyde (Krassuski) 580. — Methylierung bei den Äthylenderivv. (Henry) 1096. — Ozonide der einfachen Olefine (Harries u. Haeffner) 1411. — Sauerstoffabsorpt. der elektrokondensiert. Körper (Losanitsch) 1675. — Unterss. in der Hexen- u. Heptenreihe (Zelinsky u. Przewalsky) 1854. — Spektrochem. Verhalten von KW-stoffen mit konjugiert. Äthenoidgruppen (Brühl) 1917. — Magnesiummonobrommonoacetylen (Oddo) 765. — Di- und Tetrachloracetylen (Lidholm) 1071*. — Kupferacetylür (Scheiber) 1992.

Alkohole und Äther.

Einw. von Metalloxyden auf primäre Alkohole (Sabatier u. Mailhe) 389. 580. 675.

Zers. der Alkohole unter dem katalyt. Einfluß glüh. Kohlen (Lemoine) 389. 1675. — Bildungswärme von Verbb. mit vierwert. O (Mc Intosh) 571. — Entladungspotentiale der in den Lsgg. von Alkalialkoholaten enthaltenen Ionen (Carrara u. Bringhenti) 938. — Umwandl. von Methylalkohol in Formaldehyd; Formalin (Orlow) 1499.

Chlorierung des difluorierten Alkohols (Swarts) 32. — Difluorierter A. (Swarts) 292. — Katalyt. Deshydratation der Alkohole mittels $CaSO_4$ u. Aluminiumsilicat (Senderens) 150. — Katalyt. Deshydratation von organ. Verbb. (Senderens) 227. 1016. — Dispersion im elektr. Spektrum des Alkohols (Colley) 390. — Veränderungen der spez. Wärmen des Alkohols in Fll. vom Typus der KW-stoffe (Schröder) 479. — Katalyt. Oxydation von Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol u. der Amylalkohole (Orlow) 581. — Oxydation des Äthyläthers durch Kontaktsubstanzen (Orlow) 1500. — Dampfdrucke u. Zus. der Dämpfe von Diäthylenäther + W. (Makowiecky) 1567. — Leitfäh. der Gemische von A. u. W. (Doroschewski u. Roshdestwenski) 1568. — Spez. Wärme der Gemische von A. u. W. (Doroschewski u. Rakowski) 1568. — Brechungsexponenten der Gemische von Alkoholen u. W. (Doroschewski u. Dworzanczyk) 1569. — Ausdehn. des Ä. u. seiner Mischungen mit A. (Bein) 1994.

Darst. von einfachen Äthern (Van Hove) 292. — Zers. v. Trichlorisopropylalkohol durch wss. u. alkoh. Lauge (Moßler) 1016.

Zers. der Alkohole in Ggw. von Metalloxyden (Ipatjew) 1098. — Dichte von Lsgg. von Trimethylcarbinol u. Phenol (Paternò u. Mieli) 1161.

Darst. von Diamyläther u. Äthern höher molekularer Alkohole (Schroeter u. Sondag) 495. 551*.

Cholesterin (Minovici) 32; (Windaus) 765; (Diels) 766. — Redukt. mit Pt und H. Dihydrocholesterin (Willstätter und Mayer) 390. — Cholesterin u. Cholalsäure (Schrötter, Weitzenböck u. Witt) 495. 1016. — Cholestenon (Dorée u. Gardner) 676. — Flüssige Krystalle der Ester des Ergosterins (Gaubert) 1244. — Rhizocholsäure (Schrötter u. Weitzenböck) 1500. — Koprosterin (Dorée u. Gardner) 1500. — Die doppelten Bindungen in der Formel der Cholesterine u. Phytosterine (Molinari u. Fenaroli) 1245. — Einw. von H_2O_2 u. geschm. KOH auf Cholesterin (Pickard u. Yates) 1918.

α-Methylallylalkohol (3-Buten-2-ol) (Wohl u. Losanitsch) 1814.

Propargylcarbinol (Lespieau u. Pariselle) 32. — Propargylalkohol (Lespieau) 151.

Substitution des Zn durch Mg bei Synthesen der Allylalkohole (Jaworski) 1412.

Farbe von Äthylenglykol u. Glycerin (Spring) 32. — Komplexverbb. mehrwert. Alkohole (Grün u. Bockisch) 1716.

Monochlorhydrin (Deutsche Sprengstoff-A.-G.) 1218*.

Polyglycerine (Claeßen) 120*.

Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System (Stritar u. Fanto) 293. 1994; (Kremann) 1771. — Verseifungsprozeß (Fanto u. Stritar) 390. — Verseifung der Glycerinester (Wegscheider) 495. — Verseifung der Fette (Marcusson) 849; (Morelli) 1019.

Verhalten der Emulsionen von Lecithin gegen Metallsalze u. Nichtelektrolyte (Long u. Gephart) 293. — Beständigkeit von Lecithin (Long) 293. — Lecithin aus dem Samen der Lupinen etc. (Buer) 360*. — Mo-Verbb. des Lecithins (Ehrenfeld) 891. — Lecithin in der Galle u. Verhalten gegen Gallsalze (Long u. Gephart) 1413.

Mineralsäureester.

Einw. von Laugen auf Äthylnatriumthiosulfat (Gutmann) 32. — Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch redu-

Digitized by Google

sierende Salze in alkal. Lsg. (Gutmann) 391. — Nitroglycerin (Nathan u. Rintoul) 496. — Saure Glycerophosphate (Self) 496. — Ester der arsenigen S. (Lang, Mackey u. Gortner) 849. — Glycerinphosphorsäure u. ihre Salze (Van Rijn) 849. — Nitroglycerin u. sein Verhalten zur Abfallsäure (Göpner) 1676.

Schwefelverbindungen der Alkyle und Säuren.

Einfluß von zwei-, vier- u. sechswertigem Schwefel auf das Rotationsvermögen (Hilditch) 1571. — Komplexverbb. organ. Disulfide (Tschugajew) 417.

Opt.-akt. Thiomilchsäuren etc. (Lovén) 855. — Ester von Dithioglykol- u. Dithiolactylsäuren (Price u. Twiss) 1994.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Absorptionsspektren u. Konstitution (Baly u. Desch) 1995.

Doppelphosphat von Mg u. Methylamin (François) 294. 850. — Einw. löslicher Körper auf unlösliche (Oechsner de Coninck u. Arzalier) 850. — 2-Methylamino-4-amino-2-methylpentan (Kohn u. Morgenstern) 1037. — Monomethylamin (François) 1096. 1771. — B. von Monomethylamin durch Bromacetamid (François) 1771.

Aminoalkohole (Riedel) 121*; (Les Établissements Poulenc frères) 1706*.

Säurederivv. des Methylhydrazins (Michaelis u. Hadanck) 1676.

Bistriazoderivv. von Äthan u. Essigester (Forster, Fierz u. Joshua) 227. 497. — Refraktion u. Dispersion von Triazoverbb. (Philip) 228. — Triazogruppe. Allylazoimid (Forster u. Fierz) 676.

Si-, As- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Latente Verdampfungswärme u. spezifische Wärme von Methylsilicat (Kahlenberg u. Koenig) 934.

Einw. der Alkalien auf Mono- u. Dimethylarsinsäuren u. ihre Jodderivv. (Auger) 294. — Rkk. der Arsine (Dehn) 850.

Siliconsäure etc. (Melzer) 1718.

Krystallinische Verb. des Magnesium-Jodmethyls mit Amyläther (Zerewitinow) 392. — Synthesen mit metallorgan. Verbb. (Zeltner) 582. — Gegenseitige Umwandlung von komplexen Magnesiumammonium- und -oxoniumverbb. (Tschelinzew) 1096.

Aldehyde.

Haltbare Doppelverbb. von Aldehyden mit Reduktionsprodd. der schwefligen S. (Chem. Fabr. von Heyden) 358*. 1477*. — Thioverbb. aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthiosulfat u. S (Vanino) 461*. — Einw. von Zinkcarbonat auf Formaldehydlsgg. (Löb) 853. 1017. — Aldehydsulfoxylate (Badische) 1395*. — Haltbare Formaldehydalkalisulfoxylate (Chem. Fabr. von Heyden) 1478*. — Rk. des Formaldehyds (Todtenhaupt) 1677. — Rongalitsäure, Basen u. Formaldehyd (Binz u. Isaac) 1807.

Verbb. des Chlorals mit Säureamiden (Sulzberger) 120*. — Sekundäre Aminoacetale (Paal u. Van Gember) 229. — System: Chloral u. W. (Van Rossem) 582. — Einw. von Br auf Ä. (Mauguin) 1855.

Kondensationen von Aldol u. Crotonaldehyd mit Malonsäure (Riedel) 33. — Kondensationsprodd. des Acetaldehyds aus der sechsten u. zehnten Kohlenstoffreihe (Zeisel u. v. Bittó) 1017. — Einw. magnesiumorgan. Verbb. auf Crotonaldehyd u. opt. Verhalten der Prodd. (Reif) 1161.

Neue Komplexsäure. Studien über Kobaltidioximine (Tschugajew) 418.

Polymeres, kryst. Isobutyraldol (Musselius) 1413. — Aufbau des Milchsäurealdehyds (Wohl u. Lange) 1813. — Dreikohlenstoffreihe (Wohl) 1811.

Ketone.

Aceton (Soc. Pagès Camus et Co.) 121*. Dampfdruck von wss. Acetonlsg. (Makowiecki) 392. — N-Alkylketoxime (Scheiber u. Brandt) 854; (Scheiber) 854. — Einw von Calciumcarbid auf einige Ketone (Bodroux u. Taboury) 1018. — Darst. von Azinen (Ponzio u. Giovetti) 1162. — Acetale (Arbusow) 1339.

Basische Verbb. aus Methyläthylketon (Traube) 553*. — Keton-Ammoniakverbb. (Thomae) 855. — Einw. von NH_3 auf Methyläthylketon (Thomae) 855.

Methyl-α-chlorpropylketon (Korschun) 35.

Malonsäurehalbchloride, Malonsäureanhydride u. Überführung in Ketene (Staudinger u. Ott) 296. — Rkk. des Ketens (Chick u. Wilsmore) 1018.

Löslichkeit u. Rkk. des Pinakolins (Delange) 1340.

Kondensation der β-Diketone mit Harnstoff (de Haan) 35. — Acetylacetonate der Metalle der zweiten Gruppe (Tanatar u. Kurowski) 1096. — Desmotropie u. Merotropie (Michael) 1719. — Tertiäre

Digitized by Google

Amine als Reagenzien zur Unterscheidung zwischen stabilen Enol- u. Ketonderivaten (Michael u. Smith) 1720. — Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Konst. merotroper Verbb. (Michael u. Cobb) 1728. — Acetylchlorid u. Essigsäureanhydrid als Reagenzien zur Unterscheidung zwischen Enol- u. Ketonderivv. (Michael u. Murphy jun.) 1724.
Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Acetonylaceton (Hale u. Robertson) 393.
α,α-Dialkylierte β-Ketonalkohole (Blaise u. Herman) 395.
Acetylketen (Chick u. Wilsmore) 229.

Säuren.

Capillare Eigenschaften der wss. Lsgg. v. Fettsäuren (von Szyszkowski) 1995.
Molekularassoziation von Amiden in verschiedenen Lösungsmitteln (Meldrum u. Turner) 230.
Hydrate der Fettsäuren (Tsakalotos) 295.
Diformin (Nitritfabrik) 462*. — Verseifung von Ameisensäureäthylester (Lapworth) 1413.
Dissoziationskonstanten von Triazoessig- u. α-Triazopropionsäure (Philip) 228. — Opt. Aktivität von Verbb. mit einfacher Molekularstruktur (Pope u. Read) 295. — Acetylnitrat etc. (Pictet) 552*. — Orthobare DD. von homologen Fll. (Ter Gazarian) 582. — Hydrierung von Nitrilen (Brunner u. Rapin) 676. — Darst. von Bromacetonitril u. seine Addition an tertiäre Basen (v. Braun) 696. — Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbb. u. Synthese des Jodacetonitrils (v. Braun) 699. — Darst. halogensubstituierter Acetonitrile (Steinkopf) 1019. — Katalytische Zers. der SS. (Ipatjew) 1099. — Hydrolyse von Chlor- u. Bromacetaten u. α-Chlorhydrin durch W. u. Alkali (Senter) 1414. — Ameisensäure im Eisessig (Pikos) 1501. — Kinetik des Diazoessigesters u. das Verdünnungsgesetz (Mumm) 88. — Einw. von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigester (Curtius u. Rimele) 1573. — Pseudodiazoessigsäure (Müller) 1575. — Isodiazoessigester (Curtius, Darapsky, Müller) 1578. — Umwandlungsprodd. d. Diazoessigesters unter d. Einfl. v. Alkalien (Curtius, Darapsky, Müller) 1581. — Bromierte Amidoxime (Steinkopf u. Grünupp) 1688. — Einw. v. PCl_5 auf halogenierte Säureamide (Steinkopf) 1684. — Doppelverbb. v. Acetaten mit Essigsäureanhydrid (Franzen) 1856. — Trichloressigsäure bei der Esterbildung (Kailan) 1814.
N-Methylolverbb. der Säureamide (Einhorn etc.) 395. — Mumienfettsäuren (Schmidt) 855. — Viscosität von Lsgg. (Fawsitt) 400. — Palmitinsäurebornylester (v. Sobbe) 36.
Katalyt. Rkk. der Oxydation u. Reduktion von nicht gesättigten organ. Verbb. (Fokin) 1995. — Addition von Chlor zu Crotonsäure (Michael u. Bunge) 1581.
Überführung der Ölsäure in Stearinsäure (Schwoerer) 465*. — Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium (Paal u. Roth) 678. — Einw. des Ozons auf doppelte u. dreifache Bindungen (Molinari) 1244. — Trioleinozonid u. seine Zersetzungsprodd. (Molinari u. Fenaroli) 1245. — Zersetzungsprodd. des Ölsäureozonids (Molinari u. Barosi) 1246. — Zers. der Sulforicinusölsäure mit verd. SS. (Wagner) 1247.
Verbb. des Bi mit einigen aliphat. Oxysäuren (Telle) 1582.
Chloraldialkylaminoxyisobuttersäurealkylester (Les établissements Poulenc frères u. Fourneau) 1758*. — γ-Lactone (Shukow u. Schestakow) 1414. — Ureide u. Cyanamide der Dialkyloxyessigsäuren (Clemmensen u. Heitman) 1772.
Oxalsäure aus cellulosehaltigen Mineralien (Droste) 357*. — Doppeloxalat von K u. NH_4 (Barbier) 400. — Löslichkeit v. Oxalaten der seltenen Erden in verd. Schwefelsäure etc. (Hauser u. Wirth) 669. — Ferro- u. Ferridoppelsalze mehrbasischer SS. (Scholz) 856. — Gleichgewichte im System: Kaliumoxalat-Oxalsäure-Wasser (Koppel und Cahn) 1501. — Zers. von Bleioxalat durch Salzlsgg. (Cantoni u. Mauri) 1677. — Oxalylchlorid (Staudinger) 1677. — Desmotropie u. Fluorescenz beim Äthylencyanidoxalester (Wislicenus u. Berg) 1856.
α-Oxyquecksilberfettsäuren (Schrauth u. Schoeller) 297. — Esterifizierung der Malonsäure (Phelps u. Tillotson jr.) 1247. — Darst. der Malonsäure oder ihrem Ester aus Monochloressigsäure (Phelps u. Tillotson jr.) 1248. — Esterifizierung der Cyanessigsäure (Phelps u. Tillotson jr.) 1248. — Umwandlung von Cyanessigsäureestern in Malonsäureester (Phelps u. Tillotson jr.) 1248. — Darst. der Cyanessigsäure oder ihres Esters aus Monochloressigsäure (Phelps und Tillotson jr.) 1249. — Refraktometr. Unterss. von Metallderivaten, in denen 2 oder 3 H durch negative Radikale ersetzt sind (Haller u. Müller) 1919. — Diäthylmalonsäureanhydrid (Staudinger u. Ott) 1919.
Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbb. (Houben u.

Digitized by Google

Hahn) 56. — Tautomerie des Succinylchlorids (Meyer u. Marx) 766. — Reinigung von Estern (Phelps, I. K. u. M. A. u. Eddy) 1247.
Elektrolyt. Zers. von Pimelinsäure (Vanzetti) 1774. — Ringbildung bei Adipin- u. Pimelinsäuren (Blanc) 767. — Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium u. Platin (Paal u. Gerum) 677.
Hämatin (Küster) 86. — Titanidioxymaleinsäure u. Nachw. von Ti (Fenton) 497.
Lacton der 3,4-Dioxybuttersäure (Carré) 298. 1021.
Drehung von Äthyltartrat in aromat. Halogenderivv. (Patterson u. McDonald) 230. — DE. u. chem. Konstitution von stereoisomeren Verbb. (Stewart) 497. — Monomethylester der d-Weinsäure (Tannhäuser) 582. — B. von Verbb. in Weinsäurelsgg. u. Natriummolybdat (Quinet) 767; (Grossmann) 1503. — Spiegelbildisomerie (Ostromisslensky) 1163. — Rotationsdispersion komplexer Cu-Verbb. (Grossmann u. Loeb) 1996. — Citroverbb. des Fe (Stevens) 231; (Gerock) 231. — Neue Synthesen der Citronensäure (Ferrario) 767. — Citrate (Van Itallie) 1503.
Glyoxylsäureester (Farbenfabriken) 1394*.
Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon u. Spaltprodd. (Bülow u. Schaub) 299. — Chloracetylcyanessigester und Derivate (Benary) 857. — Isomerie von Acetessigester (Mc Crea) 1097. — Einw. v. Mg auf Bromoester d. Fettsäuren. Neue Synthese v. Ketonsäureestern (Zeltner) 935. — Mesoxalsäuremethylester (Curtiss u. Tarnowski) 1415. — Ketodisäuren (Blaise u. Gault) 768.

Aminosäuren.

Leitfähigkeit der α-Oximinofettsäuren (Inglis u. Knight) 1416. — Iminodiessigsäure (Jongkees) 1997. — Glykocholsäure (Piettre) 1999. — Neosin (Ackermann u. Kutscher) 400.
Uraminosäuren (Lippich) 1416. 1419.
Nitrierung u. Acetylierung von Glycinanhydrid etc. (Franchimont u. Friedmann) 88. — Alanin u. α-Aminobuttersäure (Zelinsky u. Stadnikow) 499. 1420. — Spaltung des α-Methylisoserins in die opt.-akt. Komponenten (Kay) 1250. — α-Aminonitrile (Zelinsky u. Stadnikow) 1420. — Oxyaminsäuren. Aminoderivv. von Oxyisobuttersäure etc. (Fourneau) 400. — Fäulnisvers. mit Arginin (Ackermann) 768. — Aminolactone aus Diacetonalkohol (Kolm) 1037. — Waldensche Umkehrung (Fischer u. Scheibler) 1420.
Isoleucin (Ehrlich) 299. — α-Amino-n-capronsäure (Kudielka) 582. — Synthese des Isoleucins (Brasch u. Friedmann) 583. — Spaltung der α-Amino-n-capronsäure in die opt.-akt. Komponenten (Marko) 1250.
Acidylderivate von Oxyaminosäureestern (Les Etablissements Poulenc frères, Chem. Fabr., u. Fourneau) 1219*. — α-Amino-γ,δ-dioxyvaleriansäure (Fischer u. Krämer) 1840. — α,ω-Aminoguanidincapronsäure (Heckel) 1725.
Diaminodicarbon- und Oxyaminosäuren (Sörensen u. Andersen) 681. — Biochem. Umwandl. d. Glutaminsäure in n.-Buttersäure (Brasch u. Neuberg) 1503.
Polypeptide. Derivv. der α-Aminostearinsäure (Fischer u. Kropp) 1252. — Polypeptide. Derivv. der β-Aminobuttersäure u. des α-Methylisoserins (Kay) 1252. — Anhydride von α-Amino-N-carbonsäuren u. von α-Aminosäuren (Leuchs u. Geiger) 89. — Carbäthoxyldiglycylglycinester (Leuchs u. La Forge) 1020. — Derivv. der aktiven Valine (Fischer u. Scheibler) 1730.

Kohlenhydrate.

Depolymerisation der Zuckerarten (Neuberg) 935. — Zuckerarten (Blanksma u. Van Ekenstein) 1583.
Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd (Yoshimoto) 1097. — Hydrazone der Zuckerarten (Reclaire) 1815.
Osmotischer Druck von Glucoselsgg. bei 10° (Morse u. Holland) 769. — Phenylhydrazone der Glucose (Behrend u. Lohr) 860. — Glucoseanilid, -oxim u. -hydrazon (Irvine u. Gilmour) 936.
Osmotischer Druck von Saccharoselsgg. (Morse, H. N. u. H. V.) 400; (Morse u. Mears) 1164. — Inversion des Zuckers durch Invertase (Hudson) 770. 1725. — Beschleunigende Wrkg. des Mg bei der Umwandlung der Saccharose (Tribot) 1774. — Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers (Hudson u. Brown) 684. — Prodd. aus Milchzucker u. Calciumhydroxyd (Kiliani) 770. — Diastatische Zers. der Lactose, Maltose u. ihrer Derivv. (Bierry u. Giaja) 861. — Hydrolyse von Raffinose durch Säuren u. Enzyme (Armstrong u. Glover) 1253. — Perseulose (Bertrand) 771.
Stärke (Fouard) 1098. 2000. — Einw. der Salpetersäure auf Stärke (Doroschewski, Rakowski u. Bardt) 1422.
Ester der Cellulose mit Fettsäuren (A.-G. für Anilin-Fabr.) 118*. — Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrierung, speziell

Digitized by Google

von Cellulose (Ssaposhnikow) 231. — Cellulosenitrate u. Celluloseacetonitrate (Berl u. Smith jr.) 299. 686. — Zersetzungskurven von Nitrocellulosen amerikan. Fabrikation (Willcox) 401. — Acetylierte Nitrocellulosen (Lederer) 551*. — Sulfosäureester der Cellulose (A.-G. für Anilin-Fabr.) 655*. — Acetylierung von Cellulose (Lederer) 738*. — Celluloseester aus Cellulose etc. (Knoll & Co.) 994*. — Xyloidine (Haeussermann) 1021. — Einw. kalter Natronlaugen auf Cellulose (Vieweg) 1584. — Einw. von Ammoniumpersulfatlsgg. auf Cellulose (Ditz) 2000.

Derivate der Kohlensäure.

Kohlensuboxyd (Diels u. Lalin) 1678.
Darst. von Kohlenoxyd (Rupp) 1422.
Theoretische Best. des Dampfdruckes fester u. fl. Kohlensäure (Falck) 498. — Reines Kohlendioxyd (Bradley u. Hale) 986. — Kohlensäurereihe (Hofmann) 1422. — Schwefelkohlenstoff (Taylor) 401. — Xanthogensäure (Ragg) 771.
Sulfocarbimide der Fettreihe (Delépine) 151.
Binäre Verbb. von H_2O_2 mit organ. Substanzen (Tanatar) 583. — Rkk. des Dichlorharnstoffs (Chattaway) 1504.
Thiosulfocarbamate der Metalle (Delépine) 42. 231. — Derivate der Dithiocarbaminoessigsäure (Körner) 232.
Doppelsulfat von Guanidin und Aluminium (Ferraboschi) 1165. — Äthylendiguanid (Dittler) 1255. — Salze des Guanidins etc. mit Farbsäuren (Radlberger) 2001. — Verhalten des Kreatins bei der Autolyse (Rothmann) 1504. — Dest. von Kreatinin (Engeland) 1504.
Cyangas u. Cyanverbb. (Erlwein) 273*.
Verbb. von Quecksilbercyanid mit Alkalien u. mit Salpetersäure (Hofmann u. Wagner) 43. — Dicyandiamid (Pohl) 151. — Tautomerie der Cyanderivv. (Guillemard) 583. — Quecksilbercyanid (Rupp u. Goy) 773. — Quecksilberoxycyanid (Rupp u. Goy) 774; (Rupp u. Lehmann) 1816. — Cyanide u. Cyanamide der Alkalien und Erdalkalien (Badische) 838*. — Basische Eigenschaften des Sauerstoffs (Mac Intosh) 937. — Fluorescenz von Platincyaniden (Levy) 938. — Rk. zwischen Ferricyankalium u. Kaliumjodid 1423. — Lösl. Ferrocyanverbb. aus Gasreinigungsmasse (Petri) 1656*. — Stickstoffverb. der Erdalkalimetalle (Cyanid-Ges.) 1657*. — Aminodicyandiamidin (Jona) 1858. — Carboxyäthylisocyanat (Diels u. Jacoby) 498.
Zus. von Cyanverbb. (Palazzo u. Scelsi) 774.
Thiocyanate mit elektronegativer Gruppe (Dixon u. Taylor) 233. — Rhodanselenige S. u. die Best. des Se mit ihr (Iwanow) 687. — Einw. von J auf Rhodanverbb. (Pfeiffer u. Tilgner) 775. — Hydrolyse von wss. Lsgg. von Ammoniumrhodanid bei Ggw. von Metallhydroxyden (Grossmann) 775. — Einw. einiger Oxydationsmittel auf Rhodanwasserstoffsäure (Bongiovanni) 1255. — Azotierung von Calciumcarbid (Pollacci) 1342.

Harnsäure und Derivate.

CC-dialkylierte Barbitursäure (Chem. Fabr. auf Aktien vorm. Schering) 919*.
Physikal.-chem. Unterss. über das Verh. der harnsauren Salze in Lsgg. (Gudzent) 401. — Xanthine und Desoxyxanthine (Tafel u. Mayer) 861. — Doppelverbb. aus Kaffein u. Lithiumbenzoat (Bergell) 121*. — Purinbasen (Levene u. Mandel) 42. — Carnin u. Inosinsäure (Haiser u. Wenzel) 234.

II. Carbocyclische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Octomethylen.

Verbb. von Platinchlorür mit Dicyclopentadien (Hofmann u. v. Narbutt) 42. — Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der Glutarsäure, bezw. zum Glutardialdehyd (Harries u. Tank) 59. — V. des Nononaphthens im Steinkohlenteer (Ahrens u. von Mozdzenski) 402. — Verh. des Trimethylenbromids Zn-Staub und Essigsäure gegenüber (Zelinsky u. Schlesinger) 499. 1859. — Äthyltetramethylen (Zelinsky u. Gutt) 500. — Wrkg. nitroser Gase auf Dicyclopentadien (Rule) 1165. — Umwandlung von Isomeren unter dem Einfl. der chem. Induktion (Tanatar) 1424. — Zersetzungsgeschwindigkeiten der Ozonide von cyclischen KW-stoffen (Harries u. von Splawa Neymann) 1679.
Umwandlungen von Cyclobutyldimethylcarbinol (Kishner) 1342.
Cyclische Ketone (Blanc) 776. — Kondensation von Cyclopentanon mit Benzaldehyd (Kauffmann) 1919.
Propioiminocycloheptancarbonsäure (Stadnikow) 502. — Imino- u. Nitrilosäuren (Stadnikow) 502. — Cyclopentancarbonsäure u. Chlorcyclopentan (Zelinsky) 777. — Hydrogenisierung der Tetramethylencarbonsäure (Kishner) 1342.

Digitized by Google

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Ultraviolette Fluorescenz bei cyclischen Verbb. (Ley u. von Engelhardt) 1166.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

B. von Gemischen von Isomeren mit konstantem F. bei der Friedel-Craftsschen Rk. (Perrier u. Caille) 153. — Katalyt. Oxydation der KW-stoffe (Orlow) 1343. — Benzol (Ostromisslensky) 1425.
Bildungswärme von organ. F-Verbb. (Swarts) 31. — Pyridinbasen als Halogenüberträger (Cross u. Cohen) 153. — Katalyt. Wrkg. von $AlCl_3$ (Boedtker) 403. — Elektrosynthesen (Losanitsch) 1255. — Dispersion im elektr. Spektrum von Benzol, Toluol u. Aceton (Colley) 1425. — Elektrolyse der Verbb. von $AlBr_3$ mit Toluol u. Bzl. (Neminski u. Plotnikow) 1505. — Rotation u. chem. Konstitution (Chardin) 1861.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

1-Nitro-2,3-dibrombenzol u. Nitrierungen von o-Dibrombenzol (Holleman u. Euwes) 44. — o-Nitrierte Amine aus den entsprechenden Phenolderivv. (Ullmann u. Nádai) 153. — Reduktion von Nitroverbb. (Willstätter u. Kubli) 235. — Derivv. des 4-Nitro-2-jodtoluols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Kok) 300. — Halogenderivv. von primären Dinitrokohlenwasserstoffen (Ponzio u. Charrier) 778. — Magnetische u. elektr. Doppelbrechung d. Nitrobenzols (Cotton u. Mouton) 938. — Aromat. Mononitrokohlenwasserstoffe (Farbwerke) 1218*. — Reduktion von Nitroverbb. mit Zinkstaub u. Essigsäure (Heller) 1256. — Nitrierungsprodd. des o-Chlornitrobenzols (Ostromisslensky) 1425. — Umwandlung von Phenylmononitromethan in Phenyldinitromethan (Ponzio) 1426. — Oxydation von KW-stoffen der Benzolreihe mit negativem Substituenten (Law u. Perkin) 1505. — Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte (Kremann) 1920.
Partielle elektrolyt. Rk. von Polynitrokörpern bei Ggw. von Vanadinverbb. (Hofer u. Jakob) 1506.
Isomere Acet- u. Benztoluide (Slijper) 1426.
Einw. von Br u. Natriumhypobromit auf m-Nitroanilin u. Halogensubstitutionsprodd. desselben (Körner u. Contardi) 45. — Hg-Salze der drei Nitraniline (Jackson u. Peakes) 45. — Neutralisationswärme der Essig- u. Benzoesäure durch Anilin in Bzl.-Lsg. (Vignon u. Evieux) 403. 2003. — Schmelzpunktskurven von binären Gemischen von o-, m- u. p-Nitroanilin (Tingle u. Roelker) 403. — FF. von Aniliden, p-Toluididen u. α-Naphthaliden der normalen Fettsäuren (Robertson) 503. — Jodierung von m-Nitroanilin mittels KJ u. KJO_3 (Körner u. Belasio) 585. — Einw. von Bromcyan u. von Brom auf aromatische Derivv. des Aminoacetonitrils (v. Braun) 694. — Betaincarbonsäuren u. Betaincarbonsäureamide (v. Braun) 698. — Einw. von Formaldehyd auf sekundäre aromat. Amine (v. Braun) 702. — Charakterisierung primärer, sekundärer u. tertiärer Basen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan (v. Braun) 704. — Einfluß der Konstitution auf die opt. Aktivität von N-Verbb. (Everatt) 779. — SS. als Beschleuniger bei der Acetylierung der NH_2-Gruppen (Smith u. Orton) 780. — Autoracemisation opt.-akt. Ammoniumsalze u. der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze (Wedekind u. Paschke) 863. — Halogenierte Anilide (Mannino u. di Donato) 938. — Hydrogenisation von aromat. Aminen u. Chinolin (Ipatjew) 1098. — Derivv. des o-Jod-p-toluidins u. der o-Jod-p-nitrobenzoesäure mit ein- u. mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Gartner) 1167. — Einw. v. Dichloressigsäure auf Anilin u. seine Homologen (Ostromisslensky) 1343. — Einw. der Glyoxylsäure bezw. der Diacetylglyoxylsäure auf Anilin u. seine Homologen (Ostromisslensky) 1344. — Quartäre Phenacylammoniumsalze (Wedekind) 1345. — Nitrierung von Anilin etc. (Tingle u. Blanck) 1508. 2002. — Nitrierung des Anilins u. seiner Abkömmlinge (Witt u. Witte) 1584. — ω-Chloracetanilid u. Halogenglycine (Schwalbe, Schulz u. Jochheim) 1930.
Violetter aci-Äther des Hexanitrodiphenylamins (Hantzsch u. Opolski) 48. — Chlorhydrate Schiffscher Basen, gebildet durch Kondensation von p-Aminodiphenylamin mit aromat. Aldehyden (Moore u. Woodbridge jun.) 687. — p-Phenylendiamin (A.-G. f. Anilin-Fabr.) 1221*.
Autoracemisation von opt.-akt. Ammoniumsalzen (v. Halban) 687. — Hydrofluoride schwacher organ. Basen (Weinland u. Reischle) 1861. — Diphenylaminderivv. (Ullmann u. Dahmen) 1862.
Einatomige aromat. Cyanamine (Pierron) 1585. — B. v. Phenylisocyanat durch Einw. v. Pyrogallol auf Nitrobenzol in

Digitized by Google

alkal. Lsg. (Brunner u. Vuilleumier) 588. — Phenyl-, Naphthyl- u. Menthylisocyanate (Vallée) 2004.
Diazoniumbromide (Chattaway) 236. — Bromierungsverss. mit Diazobenzolperbromiden (Bülow u. Schmachtenberg) 780. — Aromat. u. aliphat. Isodiazoverbb. (Isoazotate) aus Hydrazinen (Thiele) 1259. — Einw. von Salpetrigsäureestern auf Hydrazin, Phenylhydrazin u. Benzhydrazid in alkal. Lsg. (Stollé) 1260. Zers. von Diazolsgg. (Hantzsch u. Thompson) 1816. — Diazoverbb. u. Ammoniumsalze (Hantzsch) 1818.
Triazane (Goldschmiedt) 504.
Verbrennungs- u. Bildungswärmen von Azoxyverbb. (Lemoult) 801. — Reduktion von aromat. Nitroverbb. zu Azoxykörpern in saurer Lsgg. (Flürscheim u. Simon) 939.
Primäre Disazokombinationen des Benzyläthylaminophenols (Bülow u. Sproesser) 49. — Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der B. der Azofarbstoffe (Scharwin u. Kaljanow) 405. — Einw. von Diazoniumsalzen auf Phenyldinitromethan (Ponzio) 405. — Einw. von Diazoniumsalzen auf primäre KW-stoffe (Ponzio u. Charrier) 406. — Verbrennungs- u. Bildungswärmen von Azoverbb. (Lemoult) 588. — Umwandlung des Hydrazotoluols in Toluidin (van Loon) 1169. — Phenoltrisozobenzol (Vignon) 2004.
Spaltungen der Tetraarylhydrazine (Wieland) 1819. — Aromat. Tetrazene (Wieland) 1822. — HCl-Spaltung des Tetraphenylhydrazins (Gambarjan) 1824.
Symmetr. Benzylphenylhydrazin (Ponzio u. Valente) 407. — Reduktion von Phenylhydrazonen in alkal. Lsg. (Schlenk) 688. — Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe (Franzen u. Eichler) 950. — Oxydation von Phenylhydrazin durch Carosche S. (Cain) 1022. — Einw. von Halogenen u. Halogenwasserstoffen auf Phenylhydrazin (Lockemann u. Weiniger) 1346.
Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid u. Acetylphenylhydrazin (Milrath) 504. — Einw. von asymmetr. Hydrazinen auf Harnstoff (Milrath) 505. 2007.

S-, Se-, As-, Si- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Isomere Aminophenylarsinsäure (Bertheim) 155. — Homologe u. Derivv. der Arsanilsäure (Benda u. Kahn) 301. — Diazophenylarsinsäure u. Umwandlungsprodd. (Bertheim) 303. — p-Dimethylaminophenylarsinsäure (Michaelis) 360*. — Aromat. Arsen- u. Arsinsäuren (Pyman u. Reynolds) 781. — Sekundäre aromat. Arsinsäuren (Benda) 782. — Aromat. Selenoniumbasen (Hilditch u. Smiles) 863. — Einw. magnesiumorgan. Verbb. auf arsenige Säure (Sachs u. Kantorowicz) 1169. — Triphenylstibinsulfid (Kaufmann) 1260. — Einw. der magnesiumorgan. Verbb. auf den Orthokieselsäureäthylester (Khotinsky u. Seregenkow) 1347. Chinin- u. Cinchoninsalz der p-Aminophenylarsinsäure (Vereinigte chemische Werke) 1551*. — Carboxylierte Acylaminophenyl- u. -tolylarsinsäuren (Farbwerke) 1705*.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Reaktionskinetik der Sulfierung (Martinsen) 864. — Aromat. Sulfosäuren (Miersch) 1394*.
Aromat. Sulfosäuren aus Sulfurierungsgemischen (Miersch) 462*.
Einw. verd. Salpetersäure auf Helianthin (Fox) 156. — Aminoazoverbb. (Hewitt) 156. — Derivate von 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure (Karslake u. Morgan) 236. — Isomorphie zwischen Salzen von Bi u. den seltenen Erden (Bodman) 304. — Zers. von Ag-Salzen (Angeli u. Marchetti) 587. — Aminoazoverbb. (Hantzsch) 689. — Krystallwasser durch Licht beeinflußt. p-Aminobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure) (Mc Kee u. Berkheiser) 1261. — Elektrolyt. Chlorierung der Salze von organ. SS. (Inglis Wootton) 1427. — Einw. von Arsenit u. Cyanid auf thiosulfosaure Salze (Gutmann) 1727.
Sulfinierung von Phenoläthern; Einfluß von Substituenten (Smiles u. Le Rossignol) 237. — Sulfinsäuren (Knoevenagel u. Kenner) 1680. — Sulfinsäurenanhydride (Knoevenagel u. Polack) 1681.
p-Phenylendiaminmonosulfosäure (A.-G. f. Anilinfabrikation) 1306*. 1307*.
Einw. von Alkylhalogenen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxine u. Thioacetamide (Troeger u. Lindner) 505. — Arylsulfonierte Acetonitrile (Tröger u. Prochnow) 1170. — Aromat. α-Disulfone (Hilditch) 1427.
Disulfide. Einw. von Alkalien auf Natriumalkylthiosulfate (Price u. Twiss) 1171. — Disulfide. Nitrobenzyldisulfide. (Price u. Twiss) 1172. — Disulfide u. Disulfoxyde (Hinsberg) 1848.
Substituierte Phenylthioglykol-o-carbonsäuren (Farbwerke) 1895*.

Digitized by Google

Phenole und Phenoläther.

Trichlorphenol (Léger) 50. — Hydrogenisation von aromat. Äthern etc. (Ipatjew u. Philipow) 327. 1096. — Kondensationsprodd. aus Halogenphenolen, Formaldehyd u. Ammoniak (Hoffmann-La Roche & Co.) 359*. — p-Aminophenolsulfosäure (Brunner u. Vuilleumier) 587. — Kondensationsprodd. der fetten Aldehyde mit Phenol (Lunjak) 589. — Acidität der verschied. Phenolsulfosäuren (Obermiller) 865. — Phenolcarbonphenolsulfosäuren (Thiel) 1098. — Trennung der o- u. p-Phenolsulfosäure (Obermiller) 1220*. — Anormale Salze (Korczyński) 2009.

Fluorescenzerscheinungen bei Pikrylverbb. (Ley) 50. — Pikrate (Suida) 304; (Anselmino) 1589. — Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch aromat. Basen in Bzl.-Lsg. (Vignon u. Evieux) 690. 2008. — Rk. zwischen 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol u. Aminen (Meldola u. Hay) 1921. — Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimol. Mischungen von Anilin etc. (Kremann u. Philippi) 1921. — Beziehung zwischen krystall. Form u. chem. Zus. der Pikrylderivv. (Jerusalem u. Pope) 2010.

Einw. von $AlCl_3$ auf Thiophenol (Deuss) 690. — Derivv. des p-Nitrothiophenols (Fromm u. Wittmann) 691. — 5-Alkyloxy-2-acetyl-1-thiophenole (Farbwerke) 1659*. — 1,2,3- u. 1,2,4-Methoxy- und Äthoxycyannitrobenzol (Blanksma) 1826. — B. von Äthern des Glycerins mit Phenolen (Živković) 2011. — Aromat. Schwefel- u. Selenverbb. (Taboury) 1349.

Harzartige Kondensationsprodd. aus o-Kresol u. Formaldehyd (Farbenfabriken) 1752*.

vic. m-Xylenol (Auwers u. Markovits) 783.

Einw. von Cl auf Dithymol; Chlorderivv. von Dithymol (Cousin) 51. — Dithymol; Einw. von Br (Cousin u. Hérissey) 51. — Oxydation des Thymols durch das oxydierende Ferment der Champignons (Cousin u. Hérissey) 784.

p-Aminophenol-o-sulfosäure (A.-G. für Anilinfabr.) 1659*.

Phosphorsäureester von Guajacol (Auger Dupuis) 239. — Salze der Guajacolcarbonatmono- u. -disulfosäure 1753*.

Hydrierung der Polyphenole (Sabatier u. Mailhe) 240. — Kondensationsprodd. des Hydrochinons (Meyer u. Witte) 786. Biologisch wichtige Oxydationen (Euler u. Bolin) 1524.

F. von Resorcin (Bennet) 240. — Rk. von Diazoniumsalzen mit ein- u. zweiwertigen Phenolen u. mit Naphtholen (Orton u. Everatt) 406. — 5-Nitro-1,3-dimethoxybenzol (Blanksma) 1928.

Einw. von Br u. Cl auf Phenole. Einw. v. Br auf p-Diphenolmethyläthylmethan: Pseudobromide u. Chinone des p-sec-Butylphenols (Zincke u. Goldemann) 941.

Chinone.

Chinonisation (Vidal) 240. — Halochromie der Chinone (Meyer) 865; (Kehrmann) 1688.

Orthochinon (Willstätter u. Müller) 1022.

Einw. von α-Benzoylphenylhydrazin auf die Halogenderivate von Chinonen (Mc Pherson u. Dubois) 240.

Tribromresochinon (Meyer u. Desamari) 785.

Diäthoxychinon (Pollak u. Goldstein) 157. — p-Dialkylierte Dioxychinone (Fichter) 589.

Konstitution u. Farbe (Kehrmann) 692. — Meri-Chinonimine (Willstätter u. Piccard) 1509.

Alkohole.

Verb. von der Zus. des Nitrosobenzylalkohols. Anthranil (Kalle & Co.) 210*.

B. von drei primären Alkoholen bei der Kondensation von Natriumbenzylat mit Propyl-, Butyl- und Isoamylalkohol (Guerbet) 507. 866. 1727. — Tolyläthylalkohole (Kling) 1868.

Salzsaures Salz von o-Dioxyphenyläthanolmethylamin in krystallinischer Form (Farbwerke) 1221*.

Aldehyde.

Rk. zwischen Cyankalium u. o-Nitrobenzaldehyd (Popovici) 157. — Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit arom. KW-stoffen in Ggw. von konz. H_2SO_4 (Kliegl) 158. — o-Nitrobenzaldehyd u. o-Nitrobenzaldoxim (Kalle & Co.) 209*. — Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde (Staudinger) 322. — Einw. von H_2S_2 auf organ. Verbb. (Brunner u. Vuilleumier) 588. — Geschwindigkeit der Einw. von Br auf Benzaldehyd (Herz u. Dick) 866. — Einw. von Stickstofftetroxyd auf die Aldehydophenylhydrazone (Ciusa u. Pestalozza) 945. — Hydrogenisation von Benzaldehyd und Benzylalkohol (Ipatjew) 1098. — Alkylierungsgeschwindigkeiten (Goldschmidt) 1351. — Anisalchlorid (Schmidt) 507.

Polarimetr. Unters. von intramolek. Umwandlungen von inaktiven Substanzen (Patterson u. McMillan) 598.

Digitized by Google

Isomeres von Vanillin (Goulding u. Pelly) 159. — Trimethylgallusaldehyd. Synthese der Methylsinapinsäure (Mauthner) 786. — Homopiperonal (Semmler u. Bartelt) 1487. — p-Oxymethylhydrozimtaldehyd (Balbiano) 1589.

Ketone.

δ-Aminoketonderivate (Gabriel) 304. — ε-Aminoketon (Gabriel u. Colman) 305. — Chloracetyl-m-chlortoluol und zwei Dinitrochlortoluylsäuren (Kunckell) 867.

Derivate des Resacetophenons (Dahse) 68. — Hydrazone von arom. Oxyketonen. Alkaliunl. Phenole (Torrey u. Kipper) 306. — Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Resacetophenon (Torry u. Brewster) 309. — Kondensationsprodd. von o- u. p-Nitrobenzylchloriden mit Acetylaceton (Mech) 508. — Basische Reduktionsprodd. aus 3,4-Dioxyphenylglyoxim etc. (Chem. Fabr. auf Aktien vorm. Schering) 919*. — Kanadischer Hanf. Apocynin (Finnemore) 1173. — Reduktion von o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (Heller u. Sourlis) 1257.

Aminoderivate von o-Dibenzoylbenzol (Guyot u. Pignet) 51.

Säuren.

Dinitrobenzoesäuren (Sirks) 52. — Umwandlung von Benzhydroxamsäure in Anilide (Ponzio u. Giovetti) 787. — Syn- u. Anti-Stereoisomeri bei N-Verbb. (Stieglitz) 788. — Darst. gemischter Anhydride organ. SS. (Bougault) 867. — Stereoisomere Chloriminosäureester (Hilpert) 1174. — Esterifizierung der Benzoesäure mit gewissen Chloriden (Phelps, J. K. u. M. A., u. Eddy) 1249. — Wrkg. gewisser Sulfate auf Benzoe- u. Bernsteinsäure (Phelps, Palmer u. Smillie) 1249. — Bromwasserstoffsäure u. Zinkbromid bei der B. von Benzoesäureäthylester (Phelps, J. K., u. M. A. u. Eddy) 1249. — Synthese arom. Carbonsäure aus den Kohlenwasserstoffen (Schorigin) 1855.

Phenylnitroäthenylamidoxim (Steinkopf u. Benedek) 1683. — o-Bromphenyl- und Phenylbromacetamid (Steinkopf u. Benedek) 1686. — 2,4-Dioxyhydrochalkon (Bargellini und Marantonio) 1023. 1923.

Synthese einiger arom. SS. (Eijkman) 1100.

Carbomethoxyderivate der Phenolcarbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen (Fischer) 1428.

Phenylthioglykol-o-carbonsäure (Kalle & Co.) 209*; (Farbwerke) 210*. — Azoderivate von Salicylsäure (Grandmougin u. Guisan) 810. — Arylthioglykolsäuren (Kalle & Co.) 858*. — Anhydride von Acylsalicylsäuren (Farbenfabriken) 996*. 997*. — 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure (Reverdin) 159. — Alkylthiosalicylsäuren (Farbwerke) 1752*. 1791*. — Salicylsäure-Eisenrk. (Hopfgartner) 1511. — Gesetzmäßigkeit beim Benzoylieren arom. Oxysäuren etc. (Lassar-Cohn u. Löwenstein) 1686.

4-Oxy-1,2-toluylsäure (Zincke u. Buff) 410.

Methylendioxyhydratropasäure. Tiffeneausche Phenylwanderung (Hoering) 1590.

Alkylwanderung bei der Dest. von Äthersäuren (Pollak u. Feldscharek) 241. — Elektrolyt. Oxydation von Oxybenzoesäuren (Perkin, A. G., u. F. M.) 789. — Eisengallustinten (Silbermann u. Ozorovitz) 1024. — Wismuttanninverb. (Chem. Fabr. von Heyden) 1221*. — Tannin (Nierenstein) 1351; (Feist) 1352. — Trimethylhomogallussäure (Mauthner) 1868.

Glaukohydroellagsäure (Nierenstein) 243. — Ellagsäure (Herzig u. Pollak) 311.

Veresterung unsymm. zweibasischer SS. mit Diazomethan (Wegscheider u. Gehringer) 1175. — 3-Nitrophthalmethylestersäuren (Wegscheider) 1176. — Homophthalsäureester, Oxymethylenhomophthalsäureester u. aus ihm entstehende Isocumarinisocarbostyrilderivate (Dieckmann u. Meiser) 1480. — Gleichzeitige B. der isomeren Substitutionsprodd. von Bzl. (Holleman) 2011. — Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure (Anschütz u. Walter) 53. — Nitrierung von β-p-Tolylglutarsäure (Avery u. Upson) 1600.

Nitrohemipinsäure (Wegscheider u. v. Rusnov) 1176. — Isomerie der Nitrohemipinmethylestersäuren (Wegscheider u. Strauch) 1177. — Arylthioglykolsäuren (Kalle & Co.) 1070*.

Dehydratation von Atro- u. p-Methoxyatrolactinsäure. p-Methoxy- u. Di-p-methoxyatropasäure (Bougault) 2012.

Einw. von Bromessigester u. p-Toluylaldehyd auf Zn (Andrijewski) 1434. — α-Äthyl-β-m-tolyläthylenmilchsäure (Grischkewitsch-Trochinowski) 1434.

Oxime der o-Nitrotoluolreihe (Reissert) 1928.

Bisbenzoylcyanid (Diels u. Pillow) 160. — Benzoylessigester (Wahl) 698. 1727. — Chloracetylbenzylcyanide u. ihre Derivate (Kunckell) 1353.

Einw. von Hydrazin auf Phenacylacetessigester (Bülow u. Filchner) 161.

Dimolekulare Nitrile (v. Meyer) 591.

Veresterung der Phthalonsäure (Wegscheider) 1175.

Phenacyldialursäure, -tartronursäure und -isohydantoinsäure (Kühling) 58.

Digitized by Google

Nitrierung der Opiansäureester und Abkömmlinge der Nitroopiansäure (Wegscheider, Müller u. Chiari) 1591.

Aminosäuren.

Chlormethylsulfat. Einw. auf Aminogruppen (Houben u. Arnold) 54.
Aromat. Glycine (Imbert und Kons. für elektrochem. Ind.) 358*. — Optische Spaltung der α-Aminophenylessigsäure (Betti u. Mayer) 412.
4-Amino-o-phthalsäure und einige ihrer Derivv. (Bogert u. Renshaw) 1026.
Malein- u. Fumarsäurederivv. der p-Aminophenole (Piutti) 413. — Derivv. des 3,5-Dijod-l-tyrosins (Abderhalden u. Guggenheim) 1734. — 3,5-Dibromphenylalanin (Wheeler u. Clapp) 1864.
B. von γ,δ-disubstituierten α-Amino-n-valeriansäuren (Sörensen) 1592.
Polypeptide (Fischer,) 314. — Derivv. des 2,5-Dijodtyrosins (Abderhalden u. Guggenheim) 414. — Tyrosin u. Aminoacetal (Fischer) 1251. — Derivv. des Histidins (Fischer u. Cone) 1728. — Derivv. des Prolins (Fischer u. Reif) 1729. — Derivate des Glykokolls, d-Alanins, l-Leucins u. l-Tyrosins (Abderhalden u. Hirszowski) 1733. — l-Tryptophan in Polypeptiden (Abderhalden u. Baumann) 1735.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Phenole und Phenoläther.

Chlorierende Wrkg. des PCl_5 u. Einw. von Thionylchlorid auf Carbonylverbb. (Hoering u. Baum) 162.
Oxydation von Eugenol durch das oxydierende Pilzferment u. Eisenperchlorid; Dehydrodieugenol (Cousin u. Hérissey) 508. — Oxydation des Isoeugenols. Dehydrodiisoeugenol (Cousin u. Hérissey) 868. 1101.
Phenoläther mit einer Pseudoallylseitenkette; Kresotinsäurereihe; Thymol (Béhal und Tiffeneau) 594. — Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette; Vanillin, Veratryl- u. Piperonylsäurereihe (Béhal u. Tiffeneau) 595.

Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Alkylglykolchlorhydrinäther, Phenylwanderung (Hoering) 161. — Alkylierte Halohydrin- u. Vinyläthyläther (Houben) 1924. — Identität von Methysticol u. Piperonylenaceton (Winzheimer) 889. — Gefärbte Halogenhydrine ungesättigter Ketone der aromatischen Reihe (Francesconi u. Cusmano) 1101.

Säuren.

Oxydation der Alloxinsäure (Riiber) 709. — Umwandlung von Zimtsäure in Styrol durch Schimmelpilze (Herzog u. Ripke) 1525. — p-Dimethylaminozimtsäure (Weil) 1924.
Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren (Fries und Klostermann) 790. — Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkal. Lsg. (Fries u. Fickewirth) 792. — Cumaron- und Hydrocumaronderivv. aus 4,7-Dimethylcumarin (Fries u. Fickewirth) 793.
Einw. von nascierender unterjodiger S. auf unges. SS. Jodlactone (Bougault) 815.
Fixierung von Acetophenon durch Benzoylacrylsäure (Bougault) 1178.
Einw. von Ammoniak und Aminen auf Cinnamenylacrylsäure und ihre Methylester (Riedel) 84. — Kondensationsrkk. α,β-ungesättigter Aldehyde (Meerwein) 317. — Krystallographie der Fulgide (Toborffy) 596. — Farbrkk. bei der Hydrolyse von Säureanhydriden (Stobbe) 1827.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. von HNO_2 auf gesättigte KW-stoffe (Nametkin) 597. — Cyclohexadiene (Zelinsky u. Gorsky) 777. — Gleichgewichte der Hydrogenation (Padoa u. Fabris) 1103.
Dihydrotoluol ($\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien) (Harries) 58. — Umwandlung eines Dichlor-α,β-pulenons in ein $\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylol (Auwers u. Hessenland) 167. — Opt. Verh. von Cyclohexadienderivv. (Auwers) 168. — Isomere Dihydrobenzole u. opt.-akt. Dihydrotoluol (Zelinsky u. Gorsky) 500.

Alkohole.

Hexahydrophenyläthanol u. Cyclopentylcarbinol (Zelinsky) 777. — Löslichkeit im festen Zustande zwischen arom. u. den entsprechenden Hexahydroverbb. Gleichgewicht im System Phenol-Cyclohexanol (Mascarelli u. Pestalozza) 794. — Relative Beständigkeit der cycl. Gruppen mit mehreren Kohlenstoffatomen (Henry) 1485.

Ketone.

Reduktion von α,β-ungesättigten Ketonen (Skita) 1515. — 1,5-Diketone (Rabe) 244.

Digitized by Google

Säuren.

Anormale Spaltungsprodd. der Hexahydrobenzoesäure (Zelinsky u. Gutt) 319. — 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (Perkin jun. u. Pope) 509. — Gesättigte Verbb. der Cyclohexangruppe. Hexahydrophenylpropionsäure (Zelinsky) 1178.
Cis- u. trans-Modifikationen von 1-Methyl-2-cyclohexanol-4-carbonsäure u. ihre Umwandlung in 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure (Meldrum u. Perkin jun.) 868. — Desmotrope Formen des Methylcyclohexenondicarbonsäureesters (Rabe) 246.
Hydrocyclische α-Aminosäuren (Skita u. Levi) 1513. — Hexahydrobenzoylessigester (Wahl u. Meyer) 1687.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Dihydromyrcen (Tiffeneau) 248.
Terpene aus Manila-Elemiharz (Clover) 60.
Konstitution des Terpinens (Harries u. Majima) 870. — Terpinen u. seine Modifikationen (Wallach) 1597.
Phellandren aus dem Wasserfenchelöl (Kondakow) 319.
Kohlenwasserstoff aus Isopulegon (Rupe u. Ebert) 819.
Magnesiumverb. von Pinenchlorhydrat (Hesse) 738*. — Überführung von Nopinon in β-Pinen, Camphen u. Campher (Wallach) 1593. 1774. — Einw. von Piperidin auf das l-Nitrosochlorid des l-Pinens (Golubew) 1865.
Sesquiterpen aus Oleum Cadinum (Schindelmeiser) 598. — Isomerisation bei der Darst. von Cadinen (Lepeschkin) 1854.

Terpenalkohole.

Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper (Enklaar) 820. 1926.
Alkohole der Terpinenreihe (Wallach) 1594.
Umwandlung von Borneol in Campher- u. Isocampholsäure (Guerbet) 710. 1775. — Eubornyl (Lüdy) 1027. — Bornylacetate neben Camphen u. Limonen aus Pinen (Zeitschel) 1751*.
Santalol-äther (Farbenfabriken) 1396*. — Santalylhalogenide (Farbenfabr.) 1751*. — Neutrale Säureester aus Santelöl (Knoll & Co.) 994*.

Terpenaldehyde und -ketone.

Verbindungen der Citronellareihe (Harries u. Himmelmann) 414.
Citralhydrat (Coulin) 119*. — Isomeres des Citralhydrats (Coulin) 120*. — Kondensationsprodd. der Citralhydratreihe (Coulin) 656*.
B. von Oximen (Grassi) 1027.
Chem. Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 247.
α-Methylcampher u. Fenchon (Glover) 872. — Terpene u. äth. Öle. Fenchonreihe (Wallach) 1179.
Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon u. Pulegon (Rupe u. Emmerich) 62. — Pulenonderivv. aus o-Kresol (Auwers u. Hessenland) 163.
Absorptionsspektrum von Campher (Hartley) 248. — Claisensche Kondensation (Tingle u. Gorsline) 873. — Campher aus Borneol etc. (Schmitz & Co.) 1550*. 1751*.

Terpensäuren.

Kondensationsprodd. von Aminopinendicarbonsäure (Godden) 598.
Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde (Merling) 321.
Aktive Pinon- u. Pinsäuren (Barbier u. Grignard) 1688.
Spaltung racemischer Amine mit Hilfe der Camphoramsäuren (Freylon) 1104.
α-Camphoramsäuren (Freylon) 1485.
Dehydrocamphenylsäure, resp. Dehydrooxycamphenilansäure (Komppa u. Hintikka) 1486.

Ätherische Öle.

Elemicin u. Ersetzung von Alkyloxygruppen am Benzolkern durch H (Semmler) 68. — Terpene u. äth. Öle (Rochussen) 169. — Flüchtiges Öl der Blätter von Ocimum viride (Goulding u. Pelly) 169. — Linksdrehender Bestandteil des Estragonöles (Daufresne u. Flament) 169. — Elemicin u. Isoelemicin (Semmler) 169. 328. — Öl von Lawsonia alba Lamk (Hooper) 170. — Origanumöl von Cypern (Pickles) 249. — Äth. Öl aus d. Muskatellersalbei (Roure-Bertrand fils) 323. — Optische Drehung von Terpentinölen (Herty) 322. — Flüchtiges Öl von Pinus serotina (Herty u. Dickson) 323. — Campher, äth. Öle u. Riechstoffe (Rochussen) 509. — Terpene u. äth. Öle von den Philippinen. Limonenmonochlorhydrat (Bacon) 794. — Äth. Öle. Eleminierung von Methoxygruppen durch H (Semmler) 795. — Rosenöl (Parry) 796. — Terpene u. äth. Öle von den Philippinen. Ylang-Ylangöl (Bacon) 945. — Coniferenöle des Nordwestens (Brandel) 947. — Anormale Rotationsdispersion u. Terpentinöl (Darmois) 947. — Äth. Salbeiöl (Harvey) 1028. — Äth. Öle (Haensel) 1486. — Französ. Peter-

Digitized by Google

silienöl u. darin entdeckter neuer Phenoläther 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol (Thoms) 1438.

Harze.

Kongokopal u. Benguelakopal (Engel) 250. — Antiarharz (Windaus u. Welsch) 1599.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Umlagerung des Diphenylhydrazophenyls unter Einw. des HCl in Bzl.-Lsg. (Dziurzyński) 948.

Dihydrazine. Diphenylmethandimethyldihydrazin (von Braun) 706. 1028.

Absorptionsspektrum von Triphenylmethan (Leonard) 1440. — Verunreinigung des Triphenylmethans (Hartley) 1440.

p-Benzhydryltetraphenylmethan (Tschitschibabin) 510. — KW-stoffe der Chinondimethanreihe u. ihre Derivv. (Tschitschibabin) 1182.

Farbloses u. farbiges Triphenylmethyl (Schmidlin) 710; (Flürscheim) 1183.

Stilbenreihe (Ullmann, Gschwind u. Meinrad) 598.

Wrkg. kaustischer Alkalien auf p-Nitrotoluolderivv. (Green u. Baddiley) 1926.

Additionen der höheren Stickstoffoxyde an doppelt ungesättigte KW-stoffe (Wieland u. Stenzl) 324. — Flüssige Krystalle (Rotarski) 599.

Basen.

Synthese des symm. Diphenylcadaverins (von Braun) 706. — Aminoxyde von Leukobasen der Di- u. Triphenylmethanreihe (Bamberger u. Rudolf) 1775.

Alkohole.

Verbb. von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Methylenderivv. (Fosse) 64. — Natriumalkylverbb. u. Synthesen (Schorigin) 1356.

o-Benzylierte Triphenylmethanfarbstoffe (Guyot u. Pignet) 64. — Chromierbare, blauviolette Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe (Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Geigy) 123*. — Blaue, chromierbare Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe (Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Geigy) 214*. 363*. 364*. — Einfluß von Methylgruppen auf die färbenden Eigenschaften der bas. Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (Bielecki u. Koleniew) 876.

Blaugrüne bis grüne, alkalieche Säurefarbstoffe der Malachitgrünreihe (Anilinfarben- & Extraktfabr. vorm. Geigy) 1906*.

Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverb. (Fosse) 325.

Best. der Löslichkeitsverhältnisse des Diphenylaminblaues u. Triphenylpararosanilinchlorhydrats (von Szathmáry de Szachmár) 510.

Dimethylaurin (Herzig) 1261.

Konstitution der Phthaleinsalze (Meyer u. Marx) 785. — Chinoide Estersalze des Fluorans (Green u. King) 1735.

Blaues Erythrosinsilber (Lüppo-Cramer) 170. — Salze mercurierter Fluoresceine (Pauly u. Traumann) 1807*. — Carboxoniumfarbstoffe (Kehrmann u. Dengler) 1778.

Phenole.

Tetrachlor- u. Tetrabromdioxybenzhydrol u. Umwandlungsprodd. (Zincke u. Birschel) 948.

Aldehyde und Ketone.

Synthesen mittels Natrium u. Halogenalkylen (Schorigin) 1354. — Einw. einer alkoh. Lsg. von KOH auf Ketone (Montagne) 2012.

Diphenylmethanderivv. u. o-Diaminoverbb. derselben Reihe (Duval) 416.

Kondensation von Benzoin mit Methylalkohol etc. (Irvine u. Mc Nicoll) 250. 1512. — Benzoinkondensation (Ekecrantz u. Ahlquist) 1688.

Konfigurationsbest. bei Dioximen (Tschugajew) 65. — Isomere Modifikation des p-Tolildioxims u. ihr Verhalten gegenüber Komplexbildung (Tschugajew u. Spiro) 416. — Thioderivate der Ketone (Fromm) 1808. 1866.

Einw. von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R·CH : CH·CH : CH·CO·R (Ciusa u. Terni) 711.

Säuren.

o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure (Rainer) 326. 1028. — Friedel-Craftssche Rk. (Heller u. Schülke) 1927.

Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus sekundären u. primären Carbonsäuren (Bistrzycki u. v. Siemiradzki) 170. — Bisazokörper (Duval) 511. — Oxydation u. Reduktion von β,γ-Diphenyl-γ-cyanbuttersäure (Avery u. Mc Dole) 1600.

Benzilsäure (v. Liebig) 171. — Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen (v. Liebig) 327. — Tritancarbonsäuren (v. Liebig) 171.

Digitized by Google

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Triphenylinden u. Derivv. (Kohler) 1736.
Einw. von Brom auf β-Hydrindon (Creeth u. Thorpe) 1188.

Naphthalingruppe.

Aromat. Polynitrohalogenverbb. (Ullmann) 210*. — Absorptionsspektra d. KW-stoffe aus den Reaktionsprodd. der Einw. von $AlCl_3$ auf Naphthaline (Homer u. Purvis) 878. — Homologe des Naphthalins (Bargellini u. Melacini) 948.
N-α-Naphthylhydroxylamin (Scheiber) 712. — 7-Oxy-β-naphthylhydrazin (Franzen u. Deibel) 949. — Stickstoffhaltige Kondensationsprodd. aus 1,8-Naphthylendiamin (Farbenfabriken) 1396*.
Naphthalinsulfosaure Salze des Ce (Erdmann u. Nieszytka) 882. — Spontane Krystallisation v. Mischungen v. Naphthalin u. β-Naphthol (Miers u. Isaac) 251. — α-Dinaphthylselenid u. -tellurid (Lyons u. Bush) 251. — Derivate des 1,2-Aminonaphthols (Scheiber u. Brandt) 713. — Ketochloride aus Methylnaphthol (Fries u. Hempelmann) 1029. — Zweikernchinone als Chromogene (Decker) 1867.
Derivate von Phenyl-β-naphthylketon (Perrier u. Caille) 600. — N-α-Naphthylaldoxime (Scheiber u. Brandt) 712. — Derivv. von Phenyl-α-naphthylketon (Caille) 1857. — Naphthylwanderung bei den Jodhydrinen der Naphthalinreihe (Tiffeneau u. Daudel) 1779.
1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbonsäure (Bucher) 1857.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Ditertiäre Alkohole aus Phenanthrenchinon (Zincke u. Tropp) 951. — 3-Nitrophenanthrenchinon (Schmidt u. Söll) 1868. — Morpholchinon aus Phenanthren (Schmidt u. Söll) 1870.
Reten (Lux) 1601.
Natriumverb. des Fluorens (Weissgerber) 1361. — Fluoren (Ges. f. Teeverwertung) 1550*. — Kondensation des Fluorens mit Alkylnitriten (Wislicenus u. Waldmüller) 1608. — Hydrogenisation von Anthracen u. Phenanthren (Ipatjew, Jakowlew u. Rakitin) 327. 1098. — Benzanthronderivv. (Badische) 655*.
Anthranol (Farbenfabriken) 1218*.
Synthese von Anthracenabkömmlingen (v. Liebig) 713.
Gelbgefärbtes, in Alkalien unl. Anthracenderiv. (Badische) 460*. — Einw. von PCl_5 auf Anthrachinon (Radulescu) 1032. — Anthrachinon-α,β-sulfosäuren (Wedekind & Co.) 1476*. — Stickstoffhaltige Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 1658*. — Austausch v. Halogenatomen gegen OH-Gruppen in Halogenanthrachinonen (Farbenfabriken) 1659.* — p-Chlor-1-oxyanthrachinon (Wedekind & Co.) 1752*. — Färbung u. beizenziehende Eigenschaften der Anthrachinonderivv. (Heller) 1929.
N-haltige Anthracenderivv. (Farbenfabr.) 863*. — Chloracylaminoanthrachinone (Badische) 461*. — Dianthrachinonimide (Farbwerke) 997*.
Indanthren u. Flavanthren (Scholl u. Neovius) 600. 796.
Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabr.) 364.* 1756*. — Blaue Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe (Badische) 463*. — In hartem W. klar l. Alizarinpräparate (Erban) 550. — Blaue Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbwerke) 1318*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Fagopyrum-Rutin (Wunderlich) 252. — Sakuranin (Asahina) 253. — Rhamnoside von Capparis spinosa u. Globuloria Alypum (Wunderlich) 253. — Verbenalin (Bourdier) 254. — Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin (Rosenthaler) 797; (Auld) 1033. 1034; (Feist) 1604. — Vicianin (Bertrand u. Weisweiller) 878. — Glucoside des Leinkrautes (Klobb) 1047. — Sapotoxin u. Sapogenin v. Agrostemma Githago (Brandl) 1104. — Erytaurin, ein durch Emulsin spaltbares Glucosid (Hérissey u. Bourdier) 1861. — l-Arabinose u. d-Glucose als Inversionsprodd. v. Saponin aus den Blättern von Polyscias nodosa (Van der Haar) 1440. — Kohlenwasserstoffe im Frangulaemodin, Aloeemodin u. Rhein (Oesterle u. Tisza) 1440. 1929. — Oleuropein (Bourquelot u. Vintilesco) 1441. — Glycyrrhizinsäure (Tschirch u. Gauchmann) 1604. — Bakonkosin (Bourquelot und Hérissey) 1929.

Bitterstoffe.

Reduktionsprodd. von Artemisin (Bertolo) 419. — Einw. von freiem Hydroxylamin auf Santonin (Francesconi u. Cusmano) 797. — Einw. v. Salpetersäure auf das Desmotroposantonin (Bargellini u. Da-

Digitized by Google

conto) 1034. — Einw. von Salzsäure auf Santonin u. Derivv. B. v. Desmotroposantonin (Francesconi u. Cusmano) 1184.

Farbstoffe, natürliche.

Säurederivv. der Chlorophylline (Marchlewski) 254. — Rosocyanin (Clarke u. Jackson) 511. — Brasilein, Hämatein u. ihre Derivv. (Engels, Perkin jun. u. Robinson) 609. — Über das Phaeophytin u. die Chlorophyllane nebst Schlußbemerkung üb. das Phylloxanthin(Tswett) 714. — Brasan aus Naphthalin (v. Kostanecki u. Lampe) 714. — Chlorophyllderivate (Tswett) 715. — Metachlorophyllin (Tswett) 715. — Möhrencarotenu. Begleitsubstanzen (Euler u. Nordenson) 797. 1362; (Marchlewski) 953. — Chlorophyllgruppe. Einw. v. SS. auf Chlorophylle (Marchlewski) 952. — Chlorophyllgruppe. Umwandlung des Phyllotaonins in Phytorhodine (Marchlewski) 953. — Brasanchinone (v. Kostanecki u. Lampe) 1441.

Blutfarbstoffe.

Rk. von Kohlenoxydhämoglobin (de Dominicis) 66. — Hämopyrrol (Marchlewski u. Retinger) 419. — Blutfarbstoff (Marchlewski) 798. — Photomethämoglobin (Leer) 953.

Verbb. unbekannter Konstitution.

Xanthophansäure (Liebermann u. Lindenbaum) 66. — Resoflavin u. sein Analogon aus Gallussäure (Herzig und Tscherne) 812. — Lactonfarbstoffe. Resoflavin (Herzig u. Epstein) 1262. — Phlorogiucid (Herzig u. Kohn) 1442. — Aloesol (Léger) 2013.

III. Heterocyclische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Stellung des Br in Methronsäurederivv. (Trefiliew) 798. — Methronsäure (Trefiliew) 799.

Thiophengruppe.

3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure (Kalle & Co.) 119*. — 3-Oxy-(1)-thionaphthencarbonsäure u. 3-Oxy-(1)-thionaphthen (Kalle & Co.) 119*. — 3-Oxy-(1)-thionaphthen (Farbwerke) 552*. — Dioxythionaphthencarbonsäure (Farbwerke) 552*. — 3-Oxy-(1)-thionaphthen (Farbwerke) 656*. 737*; (Kalle & Co.) 1395*. — Substitutionsprodd. des α-Oxythionaphthens (Kalle & Co.) 1477*.

Einw. von S auf Acetylen (Oechsner de Coninck) 605. — Konstitution des Thianthrens (Deuss) 691.

Pyrrolgruppe.

Umwandlung des Dimethylpyrrols (Angeli u. Marchetti) 69.

2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-pyrrolcarbonsäureester (Korschun) 70.

Oxyproline u. Synthese von Oxyhygrinsäuren (Leuchs u. Felser) 40. — Aminopyrrolidonderivv. aus Mesityloxyd u. Benzalaceton (Kohn) 1035.

Prolin (Sörensen u. Andersen) 680.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

1- u. 2-Methylcumaron (Boes) 1185.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Indole (Angeli u. Morelli) 605. — Elektrolyt. Red. der Indole (Carrasco) 1268.

Indolinone (Lieber) 879.

Halogenindigotine (Schwalbe u. Jochheim) 1931. — Halogenindigotinsulfosäuren (Schwalbe u. Jochheim) 1931.

Indigo (Dreyfus u. The Clayton Aniline Co.) 920*. — Indigodarst. (Winteler) 1263. — Indigogruppe (Wieland u. Gmelin) 1825.

Thioindigweißlsg. (Farbwerke) 114*. — Reduktion von Farbstoffen der Indigoreihe (Farbwerke) 210*. — Monochlormonobromindigo (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 215*. — Thioindigweiß (Farbwerke) 275*. — Dichlorthioindigoderivv. (Kalle & Co.) 463*. — Indigoide Farbstoffe (Friedländer) 514; (Bezdrik u. Friedländer) 515; (Friedländer u. Schuloff) 517. — Oxydationsprod. des Thioindigos (Farbwerke) 1707*. — Halogenierungsprodd. aus stickstoffhaltigen Substitutionsprodd. der Thioindigoreihe (Farbwerke) 1756*. — Unsymmetr. Analoga des Indigos (Grob) 1780.

Halogenderivv. des Indirubins (Ges. für chem. Ind. in Basel) 1793*.

Azole.

Gelber Farbstoff der Pyrazolonreihe (Basler Chem. Fabr.) 213*. — 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon (Scheitlin) 463*. — Arylazoacetessigesteracylhydrazone u. ihre Umwandlung in Abkömmlinge des 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolons (Bülow u. Schaub) 518. — Verbb. von Quecksilberoxyd mit den Pyrazolonen (Eury) 1037. — Furoyl-

Digitized by Google

essigsäureäthylester. 3-Furyl-5-pyrazolon (Torrey u. Zanetti) 1362. — Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Soc. chim. de l'Avanchet) 1658*.
Thiopyrazolone (Michaelis) 519.
4-Ketoverbb. der Pyrine (Michaelis u. Engelhardt) 1363.
Tautomerie in der Imidazolreihe (Gabriel) 171. — Bromierung des Diphenylglyoxalons (Biltz) 420. 422.
Hydantoin u. Isomerien bei den Methylhydantoinen (Harries) 70. — Dimethylglykolurile u. β-Methylhydantoin (Weitzner) 879. — Hydantointetrazone (Bailey) 1608. — α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure (Windaus u. Vogt) 606.
Derivv. von Phenylisoxazolon (Wahl u. Meyer) 1690. — Anilinobenzoxazol u. das vermeintliche Anilodihydrobenzoxazol (Young u. Dunstan) 522. — Substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodd. (Andreasch) 1038.
Entschweflung der Thiohydantoine (Bailey u. Randolph) 1040. — Thiohydantoine (Bailey u. Randolph) 1042.
Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen (Fromm) 880.
Endoxypyrrodiazole (Ponzio) 1932.
Änderung der Fluorescenzfarbe mit dem Lösungsmittel (Ley u. v. Engelhardt) 799. — Rkk. tautomerer SS. u. Salze mit Diazomethan u. Alkylhaloiden (Acree etc.) 1690.

Pyrone und Pyrane.

Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko u. Dementjew) 71. 1443. — 6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbonsäureäthylester (Simonsen) 523. — B. von 4-Pyronverbb. aus Acetylencarbonsäuren (Ruhemann) 800. — Biphenopyrylium (Decker u. Felser) 1932.
3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron (Bülow u. Schaub) 172. — Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion (Wedekind u. Haeussermann) 715. — Halogenverbb. des 3-Oxy-γ-pyrons (Compagno) 1187. — Mit Brasilin u. Hämatein verwandte Pyranolsalze (Perkin jun., Robinson u. Turner) 606. — Cyclische Oxoniumsalze aus Dicumarketon. Spiropyranderivv. (Decker u. Felser) 1185. — Derivv. des Diphenylenoxyds (Borsche u. Bothe) 172.

Pyridingruppe.

Gleichgewicht in dem System $AgNO_3$ u. Pyridin (Kahlenberg u. Brewer) 954.
Absorptionsspektren von Pyridin u. Kollidin (Purvis) 70. — Benzolazo-2-pyridon (Mills u. Widdows) 883.
Kondens. der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak u. Aminen (Petrenko-Kritschenko u. Petrow) 70. — Abbau des Chinolinsäure-β-esters (Kirpal) 328. — Einw. von Jodmethyl auf α,α'-substituierte Pyridincarbonsäuren (Turnau) 1871.
Neue Betaine der Pyridinreihe (Kirpal) 1042. — Einw. von N-Aminoverbb. auf Bromcumalinsäureester (Bülow u. Filchner) 1605.
Stereoisomerie bei Verbb. mit asymm. C u. fünfwertigem asymm. N (Scholtz) 328. — Gegenseitige Löslichkeit v. 2-Methylpiperidin u. W. (Flaschner u. Mac Ewen) 423.

Chinolingruppe.

Nitrierung des Chinolins u. seiner Mononitroderivv. (Kaufmann u. Hüssy) 71. — Kondensationsprodd. von Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen (Meigen etc.) 73. — α-Chinolylphenylketon (Besthorn) 329. — Synthese der N-Ringe (Simon) 524. — Organ. u. geschmolzene Salze (Schall) 618. — Synthese der N-Ringe. Einw. von Brenztraubensäureäthylester auf p-Toluidin (Simon) 800.
Fixierung der aromatischen Amine durch die Vinylketone. Alkyl-4-chinoline (Blaise u. Maire) 178. 174. — Chinaldinsäurechlorid (Besthorn) 330. — Einw. der Säureester auf Chinolinbasen (Spady) 1605.
Katalyt. Wrkgg. fein verteilter Metalle auf N-Verbb. (Padoa u. Scagliarini) 614.
9,10-Phenanthrochinolin (Herschmann) 330.
Blaue Farbstoffe der Chinolingruppe (Farbwerke) 367*.
Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbb. (Grandmougin u. Bodmer) 175. — Gallocyaninfarbstoffe (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 1309*. — Sulfonierte Gallocyanine (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 1792*. — Gelber Chinolinfarbstoff (Farbenfabriken) 1906*.
Kondensationsprodd. der Gallocyanine mit Ammoniak (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 365*. — Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe (Farbenfabriken) 365*. — Farbstoffe aus Gallocyanin (Farbenfabriken) 365*. — Leukoverbb. der Gallocyaninreihe (Farbenfabriken) 366*. — Dem Pyrogallol entsprechendes Gallocyanin (Farbwerke vorm. Durand, Huguenin & Co.) 740*. — Cyaninfarbstoffe (Vongerichten u. Höfchen) 1606.

Digitized by Google

Tetrahydroacridin u. Acridin (Borsche) 831. — Komplizierte Acridine (Austin) 2018.
Amino-, Alkylamino- u. Arylaminoanthrapyridone (Farbenfabriken) 1307*.

Alkaloide.

Eisendoppelsalze der Alkaloide (Scholtz) 885.
Spartein, Methylsparteine, Isospartein etc. (Moureu u. Valeur) 176. 177. 178. 1365. 1781; (Valeur) 801. — Oxydationsprodd. von Aconin (Schulze) 254. — Isomere des Coniins u. andere Hydrobasen (Guareschi) 1448. — Isomere des Coniins aus Cyantrimethylpiperidon (Issoglio) 1444.
Oxydation des Brucins u. Strychnins (Leuchs) 75. — Löslichkeit wahrer u. falscher Chinintannate (Muvaro) 75. — α-Bromisovalerianylchinin (Knoll & Co.) 463*. — Optisch-aktive Salze von SS. mit benachbarten, ungesättigten Gruppen (Hilditch) 885. — Chinintannate (Biginelli) 1865. — Jodderivv. des Strychnins u. Brucins (Buraczewski u. Koźniewski) 1872.
Thebainderivat (Riedel) 995*. — Apomorphinhydrochlorid (Schmidt) 1187. — Naphtholderivat aus Papaverin u. Zweikernchinone der Naphthalinreihe (Dekker) 1866. — Beziehung des Pseudopsokodeins zum Apomorphin (Knorr u. Raabe) 1445.
Cytisin (Maass) 77. — Synthet. Suprarenin (Stolz u. Flaecher) 525; (Biberfeld) 525. — Reine Lagg. der wirksamen Substanz der Nebenniere (Freund) 656*. — Ergosterin, Fungisterin (Tanret) 716. 1933.

Azine.

Phenoxazinderivv. (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 839*.
Derivv. von S-Phenylphenazothionium (Smiles u. Hilditch) 2014.
Azeniumverbb. u. Azine aus 7-Oxy-β-naphthochinon (Kehrmann u. Brunel) 178.
Einw. von HNO_2 auf 2,6-Dioxypyrimidine. Oxynitrohydrothymin (Johnson) 802. —
Trioxydihydromethyluracil (Behrend und Beer) 886. — Pyrimidine. Synthese der Uracil-3-essigsäure (Wheeler u. Liddle) 1044. — Synthese der Uracil-4-essigsäure (Wheeler u. Liddle) 1045. — Einw. von Kaliumthiocyanat auf Imidchloride (Johnson u. Storey) 1105. — 2-Phenyl-4,6-dioxypyrimidin (Pinner) 1692. — Cytosin-5-carboxamid (Wheeler u. Johns) 1781. — Einw. von Diazobenzolsulfosäure auf Thymin, Uracil u. Cytosin (Johnson u. Clapp) 1872. — 4-Methylcytosin (Johns) 1933.
7-Nitro-2-methyl-4-chinazolone aus 4-Nitroacetanthranil (Bogert u. Klaber) 179. — Pyrimidine. Synthese einiger Stickstoffalkylderivv. von Cytosin, Thymin und Uracil (Johnson u. Clapp) 1264.
Phosphate u. Arseniate des Piperazins (Astruc u. Brenta) 1692.
Oxychinoxaline (Hinsberg) 832. — Phenylchinoxaline (Fischer u. Römer) 525.
Aliphatisch substituierte Oxytriazine u. Dihydrooxytriazine (Biltz) 526.

Eiweißkörper.

Verbb. von Gelatine u. Tannin (Wood) 77. — Eindringen von Albumin in Gelatinegallerten (Möllhausen) 182. — Desaminoproteine (Skraup) 832. — Proteinstoffe (Hugounenq u. Morel) 832. — Eihäute von Scyllium stellare (Pregl) 423; (Buchtala) 424. — Amidstickstoff der Proteine (Skraup u. v. Hardt-Stremayr) 527. — Colorimetr. Unters. über Eiweißfällung (Herlitzka) 614. — Schwefelwasserstoffbildung aus Eiweiß u. Schwefel (Hildebrandt) 717. — Kryst. Eiereiweiß (Willcock) 804. — Kolloidchemische Studien am Eiweiß (Pauli) 804. — Nucleinproteide. Konst. des Pepsins (Hugounenq u. Morel) 805. — Hydrolyt. Zers. von Eieralbumin bei 180° und Konstitution von totem und lebendem Albumin (Latham) 1051. — Proteine des Eidotters (Plimmer) 1187. — Hydrolyse des Vignins der Kuherbse (Osborne u. Heyl) 1188; des Hordeins (Osborne u. Clapp) 1188. — Hydrolyse des Wickenlegumins (Osborne und Heyl) 1868. — Protamine (Malenček) 1517. — Best. großer Molekularmassen (Sutherland) 1518. — Spektrale Eigenschaften des Eigelbs (Lewin, Miethe u. Steuger) 1519. — Hippomelanin (Rona u. Riesser) 1519. — Chlorierte und gleichzeitig oxydierte Derivv. des Caseins (Knoll & Co.) 1550*. — Best. des Mol.-Gew. der Eiweißstoffe (Kanitz) 1609. — Hydrolyse von Casein (Skraup) 1740. — Löslichkeitsverhältnisse des Zeins in verschiedenen Lösungsmitteln (Galeotti und Giampalmo) 1873. — Abbau der Eiweißkörper (Hofmeister) 1934. — Einfluß der Temp. auf die Löslichkeit von Casein in alkal. Lagg. (Robertson) 1936. — Hydrolyse des Vicilins der Erbse (Osborne u. Heyl) 1937. — Hydrolyse des Legumelins der Erbse (Osborne u. Heyl) 1937. — Chitin aus Boletus edulis (Scholl) 2016. — Dissoziation der Lagg. von basischen

Digitized by Google

Caseinaten von Na und Ammonium (Robertson) 2017.

Agar-Agar (Cooper, Cantab und Nuttall) 182. — Eigenschaftsänderungen von Gluten in Ggw. von schwefliger S. (Dugast) 333. — Fällungsphenomene u. Unlöslichmachung von Gelatine (Lumière u. Seyewetz) 614. — Gelatosen (Skraup und Hummelberger) 1046. — Bindung des Schwefels im Keratinmolekül (Baudisch) 1107.

Glucothionsäure (Mandel u. Neuberg) 1188. — Plastein (Levene u. Van Slyke) 1609. — Hydrolyse von Wittepepton (Levene u. Van Slike) 1609. — Inosinsäure (Levene und Jacobs) 1610; (Neuberg und Brahn) 1693. — Bi-Salz der Paranucleinsäure (Richter) 1658*. — Protamin aus Lachssperma (Nelson) 1937. — Thymamin (Nelson) 1938.

Konstitution der Thymonucleinsäure (Levene u. Mandel) 424. — Kohlenhydratgruppe in der Nucleinsäure (Steudel) 425. 1519; (Levene) 1519. — Hydrolyse des Protoplasmas (Étard u. Vila) 615. — Koagulosen (Lawrow) 805. — Identität der Nucleinsäuren der Thymus, Milz und Pankreas (Jones) 1266. — Alkali bei der Hydrolyse von Eiweiß durch Trypsin (Robertson u. Schmidt) 1267. — Quellung des Fibrins (Fischer) 1610. — Thymin beim Erhitzen der Darmnucleinsäure. Farben- und Spektralrk. der Gallensäuren mit Vanillin u. H_2SO_4 (Inouye) 1610. — Globulin aus dem Eigelb von Squalus acanthias (Alsberg u. Clark) 1936. — Anwend. der Gesetze der amphoteren Elektrolyte auf Serumglobulin (Robertson) 1936. — Sensibilisierender Anteil des Eiweißes (Leach) 1938.

V. Physiologische Chemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Rolle des Zn in den Pflanzen (Javillier) 1828.

Süßstoffe des Eupatorium Rebaudianum u. des Süßholzes (Rasenack) 78. — Linksdrehende Substanz in verdorbenen Rüben (Weisberg) 79. 333. — V. einiger organ. Substanzen in d. Pflanzen (Ciamician u. Ravenna) 806. — Pimpinellin (Herzog u. Hâncu) 1369. — Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae (Herzog) 1369.

V. von Saccharose in Rhizoma Valerianae (Krömer) 183. — Zucker- u. Stärkegehalt in den Schließzellen offener u. geschloss. Spaltöffnungen (Rosing) 886. — Inosit (Meillère) 1445. — Kohlenhydrate der Steinnußsamen (Ivanow) 1873. — Inakt. Dimethylinosit im Latex von Melaboeai (de Jong) 1938.

Phytosterin aus Baumwollsamenöl (Heiduschka u. Gloth) 1519. — Phytosterine aus Balata (Cohen) 1611. — Pflanzliche Phosphatide (Schulze) 1611. — Lupeol (Cohen) 1612. — Phytosterine aus afrikan. Rubber (Cohen) 1612.

Carapaöl (Lewkowitsch) 79. — Japanische Pflanzenöle (Tsujimoto) 333. — Oleanderöl (Camo) 1108. — Japanisches Teeöl (Tsujimoto) 1108. — Öl der Muskatnuß (Power u. Salway) 1938.

Verteilung der Riechstoffe in der Pflanze (Roure-Bertrand fils) 333. — Blumenduft (Verschaffelt) 806. — Riechstoffe der Pflanze (Charabot u. Laloue) 807.

Mandelgummi (Huerre) 425. — Rechtsdrehende Harzsäure (Schkatelow) 807.

Umwandlung der Eiweißstoffe in verdunkelten grünen Pflanzen (Butkewitsch) 954.

Ursprung des roten Farbstoffes der roten Trauben etc. (Laborde) 527; (Malvezin) 1108. — Pflanzenfarbstoffe (Brandel) 527. 807. 1446. — B. u. Chemismus von Anthocyanen (v. Portheim u. Scholl) 1267. — Umwandlungen der chromogenen Substanz der Trauben (Laborde) 1873. — Ggw. von HCN im Farn (Greshoff) 334. — Gifte von Amanita Phalloides (Abel u. Ford) 1939. — Kaffeegerbsäure (Warnier) 426.

V. von cyanhaltig. Glucosiden in Futtermitteln (Henry u. Auld) 79. — Munchi Pfeilgift u. Strophantin (Mines) 807. — Blausäurepflanzen (Greshoff) 1446.

Amylolyt. Enzym im Hafer (Klempin) 80. — Reinigung der Peroxydase (Bach u. Tscherniack) 615. — Enzymwrkgg. (Grüß) 616. — Lösl. hydratisierende Enzyme in Gummiarten (Volcy-Boucher) 1048. — Ggw. von Oxydasen im Kautschuk u. deren Bedeutung im Latex (Spence) 1189. — Ggw. von oxydier. Enzymen im Latex v. Hevea brasiliensis (Spence)

Digitized by Google

1190. — Emulsinfermente (H. E. u. E. F. Armstrong u. Horton) 1254. — Einfluß der Dialyse auf die durch Lab gerinnbaren pflanzl. Säfte (Gerber) 1741. — Stark verzuckerndes Enzym (Takamine) 1649*. — Best. der Oxydase in den Blättern von Monarda fistulosa (Wakeman) 1874. — siehe auch: Katalyse S. VIII, sowie tierische Enzyme S. XXXV.

Alkaloide der chines. Corydalisknollen (Makoshi) 807. — Protopin der japan. Corydalisknollen. Corydalis Vernyi (Makoshi) 1869. — V. von krystallisierbarem Cocain in Java-Coca (de Jong) 1613.

Weiße Mangrove (Nierenstein u. Webster) 80. — Bestandteile der Olivenblätter (Power u. Tutin) 255. — Bestandteile der Olivenrinde (Power u. Tutin) 256. — Abnormal große Rüben (Andrlik u. Urban) 257. — Agaven (Braun) 425. — Zuckerhaltige Graminee, Hirse (Perrot u. Tassilly) 616. — Rinden von Rhamnus Frangula u. Purshiana (Tschirch u. Pool) 808. — Prüfung von Ipomoea purpurea (Power u. Rogerson) 887. — Kawawurzel (Winzheimer) 888. — Mais (Borghesani) 954. — Colanuß. Colatin (Goris) 1169. — Einheim. Euphorbien. Euphorbia Peplus L. (Artault de Vevey) 1169. — Pflanzenchem. Notizen (Dekker) 1446. — Früchte von Caulophyllum Thalictroides u. Cornus Sericea (Stockton u. Eldredge) 1520. — Seltene Mannasorten etc. (Ebert) 1874.

Pflanzenphysiologie.

Selbsterhitzung des Heues (Boekhout u. de Vries) 1049.

Samenkeimung u. Licht (Heinricher) 183. — Orangenfrüchte. V. von Asparagin u. Glutamin im Safte (Scurti u. de Plato) 1870. — Cocosnuß, Copra, Cocosnußöl (Walker) 1783. — Gehalt ungekeimter u. gekeimter Samen an peptolytischen Fermenten (Abderhalden u. Damsahn) 1875. — Umwandl. der Stärke in den Pflanzen, Nachw. der amylolytischen Enzyme (Butkewitsch) 884. — Stoffwechselvorgänge infolge Verletzung von Pflanzen (Friedrich) 1049. — Chlorose (Hollung) 616. — Erforschung der Krankheiten der Zuckerrübe (Störmer) 890.

Ausscheidung von CO_2 aus toten Pflanzenteilen (Nabokich) 183. — Einfluß der Temp. auf die Atmung der Äpfel (Morse) 835. — Einfluß der Konsentration von Zuckerlsgg. auf die Respiration (Maige u. Nicolas) 616.

Reifeprozeß von Lycopersicum esculentum (Albahary) 808. — Kaliaufnahme durch die Pflanzen (Krüger) 890.

Früchte u. Samen (Lubimenko) 1109. — Kohlensäureassimilation (Baur) 1447.

B. von Saccharose aus Stärkemehl (Prinsen-Geerligs) 257. — Histochem. über die Lokalisation der Saccharose in der Zuckerrübe (Peklo) 257. — Entw. der Knollen u. Wurzeln (André) 617. — Photosynthese des Chlorophylls (Mameli u. Pollacci) 617. — Fermentation von Kakao u. Kaffee (Loew) 809. — Verbreitung u. B. der Atmungschromogene bei den Pflanzen (Palladin) 890. 891. — Eiweißbildung in reifenden Samen (Wassiliew) 1268. — Phosphor u. B. v. Aminosäuren in den höheren Pflanzen (Scurti) 1870.

Einw. von Ameisensäuredämpfen auf die Vegetation von Rhizopus nigricans (Coupin) 717. — Einw. des O bei der Zers. der Pflanzen (Carbone u. Maricola-Cattaneo) 1049. — Kältetod der Pflanzen (Rein) 1370.

Anwendung photochem. Lichtmessungen zur Ermittlung des Lichtgenusses der Pflanzen (Wiesner) 1084.

Bestandteile des Tierkörpers.

Gleichgewicht zwischen H_2CO_3, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 bei niedriger Temp. (Henderson u. Black) 885. — Neutralisierung im tier. Organismus (Henderson) 835. — Physiolog. Permeabilität der Zellen (Asher) 1939.

V. von Cu in Austern (Willard) 885. — Kieselsäuregehalt der Warthonschen Sulze menschlicher Nabelstränge (Frauenberger) 1520. — Guanylsäure (Levene u. Mandel) 80. — Verteilung des Lecithins im tier. Organismus (Nerking) 81. — V. von Cholin in der Thymus, Milz u. den Lymphdrüsen (Schwarz u. Lederer) 1191. — Natur der blutdruckerniedrigenden Substanz in der Schilddrüse (von Fürth u. Schwarz) 1191. — Base aus gefaultem Pankreas (Ackermann) 1520. — Lecithingehalt der Milch (Nerking u. Haensel) 1614. — Gehalt von Keratinarten an Glutaminsäure (Abderhalden u. Fuchs) 1875.

Albumosegehalt des Gesamtblutes, des Plasmas u. des Serums (Abderhalden) 81. — Einfluß der Gerinnung des Blutes auf die Leitfähigkeit desselben (Ssamojlow) 528. — Farbstoff u. Eisengehalt des Blutes (David) 617. — Reststickstoff des Blutes (Hohlweg u. Meyer) 618. — Einw. von Amylnitrit auf die roten Blutkörperchen (Slavu) 618. —

Digitized by Google

Albumosengehalt des Blutes (Freund) 618. — Verhalten des Blutzuckers beim Aderlaß (Anderson) 954. — Veränderungen des Blutes durch Injektionen (Magnanimi) 1049. — Zucker des Blutes (Lépine u. Boulud) 1050. — Einfluß von alkal. Ferri- u. Ferrocyaniden auf die Koagulation des Blutes (Larguier des Bancels) 1050. — Analyse der Gefrierpunktserniedrigung physiol. Fll. Gefrierpunktserniedrigung v. Suspensionen (Tezner u. Roska) 1268. — Anwendung der Refraktometrie in der Physiologie u. Pathologie des Menschen (Reiß) 1370. — Phänomen von Gürber (Dunin-Borkowski) 1371. — Blutzucker (Oppler u. Rona) 1448. — Regulierung der physikochem. Eigenschaften des Blutes nach Injektionen von verschiedenen Lagg. (Buglia) 1613. — Tod von Leukocyten (Ross) 1693. — Vakuolen der Leukocyten u. Verflüssigung ihres Cytoplasmas (Ross) 1693. — Glykokoll aus normalem Blut (Bingel) 1876. — Best. der respiratorischen Kapazität kleiner Blutmengen (Dreser) 1940. — Spektrophotograph. Unterss. über die Einw. von Blausäure auf Blut (Lewin) 1941. — Rk. des Blutes nach der Indicatorenmethode bei intravenöser Einführung von S. u. Alkali (Van Westenrijk) 2017.

Seruminaktivierung (Seligmann) 426. — Fibrinferment (Pekelharing) 528. — Veränderung der Oberflächenspannung des Blutserums unter Einw. von Elektrolyten (Buglia) 528. — Verwendung von citronensaurem Natrium im Dienste von Unterss. über Phagocytose (Hekma) 528. — Ätherempfindliche u. -lösliche Substanzen des Blutserums (Pick u. Pribram) 618. — Tierische Fll. (Bottazzi) 717. 1110. — Hämolytische Immunkörper (Meyer) 955. — Tierische Fll. Änderungen der elektr. Leitfähigkeit, Viscosität und der Oberflächenspannung des Blutserums während der Dialyse (Bottazzi, Buglia u. Jappelli) 1110. — Toxin u. anaphylaktisierende Substanz des Aalserums (Doerr u. Raubitschek) 1269. — Phagocytosestudien (Bechhold) 1269. — Immunität u. Fermentwirkung (Krause u. Klug) 1269. — Phagocytose (Hamburger u. Hekma) 1449. — Opsonine im norm. Serum (Hata) 1520. — Opsonine des normalen u. Immunserums etc. (Browning) 1693.

B. von Präcipitinen für das Eialbumin, ausgehend von Antigenen (Mayer und Schaeffer) 809. — Antikörper, Cytotoxine und Serumrkk. (Verda) 1111. — Gewicht des durch Einw. geringer Mengen homologen Eiweißes bei Präcipitinrkk. erhaltenen Nd. (Welsh u. Chapman) 1191.

Bakterielle Hämagglutination (Guyot) 1270.

Komplementbindung durch hämolytische Ambozeptoren (Händel) 891. — Antikomplementwrkg. (v. Dungern u. Coca) 1270.

Einfluß von Eiweißkörpern etc. auf die Hämolyse (Meyer) 184. — Chem. Hämolysine (Vandevelde) 184. — Komplexe Hämolysine (Turusaki) 426. — Lipolyse, Agglutination, Hämolyse (Neuberg) 529. — Abschwächung der Antigene durch Erwärmung. Vibriolysin, Tetanolysin, Ziegenserumhämolysin (Famulener und Madsen) 529. — Hämolytische Verss. (Arrhenius) 529. — Mechanismus der Saponinhämolyse (Meyer) 618. — Bindung von Ambozeptoren durch Antigene (v. Liebermann) 619. — Blutlösende Gifte. Taurocholsaures Natrium u. Seife (Neufeld u. Händel) 891. — Hämolyse bei der Belichtung sensibilisierter roter Blutkörperchen (Harzbecker und Jodlbauer) 955. — Hämolysin im menschlichen Pankreassaft (Wohlgemuth) 1111. — Seifenartige Verbb. als Komplemente (v. Liebermann u. v. Fenyvessy) 1111. — Immunkörper hämolytischer Immunsera (v. Liebermann und v. Fenyvessy) 1111. — Hämagglutination u. Hämolyse (v. Liebermann) 1112. — Seifenhämolyse u. komplexe Hämolysine des Blutserums (Friedemann u. Sachs) 1271. — Seifenhämolyse (Sachs) 1271. — Hämolyse durch Schlangengift (v. Dungern und Coca) 1272. — Gallenhämolyse (Bayer) 1521. — Widerstandsfähigkeit der Hämolysine vorbehandelter Sera bei 100° (Frouin) 1741. — Hämatolyse (v. Liebermann) 1877. — Hämolyt. Wirkung von Hg-Salzen (Dunin-Borkowski) 1877.

Secretine (v. Fürth u. Schwarz) 1449.

Abbau des Kaffeins durch den Auszug aus der Rinderleber (Kotake) 1877. — Jecorin etc. aus der Pferdeleber (Baskoff) 1878. — Kreislauf der Galle (Bayer) 1520. — Osmotischer Druck des Nierenparenchyms (Hirokawa) 892.

Entgiftendes Vermögen einzelner Gehirnabschnitte gegenüber dem Strychnin (Sano) 1192. — Chemie des Gehirns (Rieländer) 1871. — Vögel- und Fischgehirne (Argiris) 1613. — Physikalische Phänomene, beobachtet an der optischen Aktivität von Protagon (Rosenheim u. Tebb) 1694. — Optische Aktivität des Protagons (Rosenheim u. Tebb) 1694.

Fett von Ursus torquatus (Hooper) 336. — Fett der Ratten, Meerschweinchen und

Digitized by Google

Mäuse (Boycott und Damant) 809. — Physiol.-chem. Notizen (Salkowski) 1878.
Inosit (Rosenberger) 1879. — Glykogengehalt des Froschlaiches (Haensel) 956.
Diffusion von Kolloiden (Herzog u. Kasarnowski) 529. — Monoaminodiphosphatid im Eigelb (Mac Lean) 1614.
Identität des Novains mit dem Carnitin (Krimberg) 81. — Beziehung des Oblitins zum Carnitin (Krimberg) 809. — Opt. Eigenschaften einiger kontraktiler Elemente (Mackinnon u. Vles) 956. — Nichtgestreifte Säugetiermuskel (Saiki) 956. — Chemie der Muskel und Leber von Reptilien (Lyman) 1278. — Hydrolyse von Hühnerfleisch (Osborne und Heyl) 1368. — Cholingehalt des Herzmuskellecithins (Mac Lean) 1614.
Unpolarisierbare Elektroden u. Färbbarkeitsänderung tierischer Gewebe durch elektrische Polarisation (Seemann) 810. — Fett- und Esterspaltung in den Geweben (Saxl) 1192. — Urochrom (Hohlweg 1521; (Salomonsen) 1522; (Mancini) 1522. — Knochenmark (Nerking) 82.
Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen des norm. Harns (Abelous und Bardier) 83. — Rk. des Harns (de Jager) 83. — Eiweißspaltende Enzyme im Säuglingsharn (Benfey) 426. — Kreatiningehalt des Säuglingsharns (Funaro) 426. — Harnanalyse bei fettiger Degeneration der Niere (Guillaumin) 426. — Best. von reduzierenden Substanzen im Säuglingsharn (Funaro) 426. — Viscosität, Gefrierpunktserniedrigung, Acidität u. elektr. Leitfähigkeit des norm. Harns und des Phlorrhizindiabetesharns von Japanern (Tanaka) 810. — Urohypertensin (Abelous u. Bardier) 956. — Lösungswärme des Fleisch- u. Eiweißharns des Hundes (Krummacher) 1112. — Diazork. des normalen Harns (Engeland) 1278. — Säuregrad des Harns (Jolles) 1522. — Einfluß des Erhitzens auf die Giftigkeit des Harns (Bouchard, Balthazard und Camus) 1784. — Best. der Harnstickstoffabscheidung beim Menschen (Maillard) 1784. — Durch Phenylhydrazin fällbare Harnbestandteile (Milrath) 1879. — V. von Indol im Destillat des norm. Harns (Jaffé) 2018. — Vom Indol sich ableitende Harnpigmente (Benedicenti) 2018.
Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit im Nerven (Lucas) 957. — Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit und der latenten Periode im Muskel (Woolley) 957. — Chemische Zus. der peripheren Nerven (Falk) 1522.
Aschengehalt vom Magensaft, Faeces und Sperma (Albu) 336. — Permeabilität von Membranen (Hamburger) 619. — Magensaft (Strickrodt) 1523. — V. von peptolytischen Fermenten im Mageninhalt (Abderhalden und Medigreceanu) 1880.
Bestandteile im pankreatischen Saft (Babkin u. Sawitsch) 810. — Einfluß der Darstellungsweise auf die Wrkg. von opotherapeutischen Extrakten (Choay) 810. — Einw. der Reaktionsprodd. auf die Fettspaltung durch den Pankreassaft (Kalabukow u. Terroine) 1784.
Extraktion der Enzyme u. Proenzyme aus der Darmschleimhaut (Hamburger) 1880.
Milchbldg. u. mkr. Milchprüfung (Winkler) 427. — Milchserum (Landolf) 427. — Ultramkr. Beobachtungen über das Verhalten der Caseinsuspension in der frischen Milch u. bei der Gerinnung (Kreidl u. Neumann) 428. — Ungleichheit der Milchdrüsen bei der Frau (Variot u. Lassablière) 1050. — Verh. der Frauenmilch zu Säure u. Lab (Engel) 1449. — Milchprotein (Olson) 1941. — Viscosität u. Oberflächenspannung der Milch (Kobler) 1614. — Variabilität d. Milch (v. Wendt) 1881.
Speichelabsonderung (Jappelli) 529.
Nachw. des Trypsins (Jacoby) 83. — Adsorptionsanalyse der Fermente (Michaelis u. Ehrenreich) 83; (Michaelis) 957. — Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen (Ostwald) 84. — Einw. von Trypsin auf Serum (Jacoby) 84. — Einw. des Mn u. Eisensulfats auf diastatische Fermente (Gigon u. Rosenberg) 84. — Verhalten der Antikatalase im Tierorganismus (Battelli u. Stern) 85. — Verzuckerungsvermögen des menschl. Speichels (Mestrezat) 184. — Identität der Pepsin- u. Chymosinwrkg. (Hammarsten) 428. — Spezifität der Glutinase (Ascoli u. Neppi) 429. — Diastase im Speichel d. Katze (Carlson u. Ryan) 718. — Proteolyt. Leukocytenfermente (Jochmann u. Lockemann) 892. — Phytinspaltendes Ferment in tierischen Geweben (Mc Collum u. Hart) 957. — Lipase des Darmsekretes (Lombroso) 1113. — Enzyme wirbelloser Tiere (Roaf) 1193. — Peroxydasen der Tiergewebe (Battelli u. Stern) 1449. — Beziehungen des proteolytischen Leukocytenfermentes zur allgemeinen Immunität (Jochmann) 1523. — Physiologische Rolle der Katalase (Euler) 1694. — Lab der zehnfüßigen Crustaceen (Gerber) 1784. — Wrkg. der Tyrosinase aus Russula delica auf tyrosinhaltige Polypeptide u. Suprarenin (Abderhalden u. Guggen-

Digitized by Google

beim) 1880. — Kinetik der Enzyme (Hedin) 1885. — Reduzierende Fermente im Tierkörper (Heffter) 1942. — Wrkg. von Giften auf enzymat. Prozesse (Santesson) 2019. — siehe auch: Katalyse S. VIII, sowie: pflanzliche Fermente S. XXXII.

Kobragift u. Hämolyse (Bang) 619. — Konzentration v. Diphtherietoxin (Heinemann) 1274. — Bedeutung der Peptone für die Bldg. des Diphtherietoxins (Hida) 1741. — Die Ermüdung hemmender Körper (Kalle & Co.) 1959*.

Biolog. Unters. des Kotes (Brezina u. Ranzi) 1828. — Chem. Unters. der Zähne (Gaßmann) 85. — Aminotische u. allantoische Fll. in den Muttergefäßen (Paton, Watson u. Kerr) 811. — Linse (Bottazzi u. Scalinci) 1371.

Wasserstoffperoxydzersetzende Fähigkeit der männlichen u. weiblichen Schmetterlingspuppen (Dewitz) 185. — Extraktstoffe des Fischfleisches (Suwa) 1112. — Buttercyste (Zdarek) 1881.

Tierphysiologie.

Temperaturkoeffizient für die Lebensdauer kaltblütiger Tiere u. Ursache des natürlichen Todes (Loeb) 1191. — Assimilation des P und des Kalks im Embryonalleben des Hühnchens (Carpiaux) 337.

Beziehung zwischen Lipoidverflüssigung u. Cytolyse (v. Knaffl-Lenz) 337. — Isosmotische u. isotonische Lgg. bei künstl. Parthenogenese (Loeb) 530. — Entwicklungserregung des Seeigeleies durch das Blutserum von Säugetieren (Loeb) 811. — Parthenogenese durch elektr. Ladungen (Delage) 1450. — Oxydationsprozesse im Seeigelei (Warburg) 1523. — Transformation des Protoplasmas in Kernsubstanz während d. Entw. der Echiniden (Godlewski) 1881. — Agglutination (Loeb) 1882.

Kochsalzsurrogate der Negerstämme (von Bunge) 85. — Bedeutung der Kalksalze; Verwertbarkeit d. Nahrungskalks (Orgler) 85. 958. — Wrkgg. der Maisernährung. Zein (Baglioni) 185. — Ausnutzungsverss. an normalen u. habituell obstipierten Menschen (Pletner) 337. — Ernährung von Ratten mit künstlicher Nahrung (Knapp) 337. — Ausnutzbares Alkali in der Milchasche u. seine Beziehung zur Kinderernährung (Kastle) 811. — Kalkbedarf u. Kalkaufnahme beim Säugling (Aron) 958. — Einfluß der Nahrung auf die amylolytische Kraft des Speichels (Neilson u. Lewis) 958. — Nährwert einiger künstl. diätetischer Präparate auf Grundlage von Casein u. Fleisch (Sanfelici) 1193. — Nährwert der in den Pflanzen enthaltenen Amide (Schulze) 1524. — Bedeutung d. Darmbakterien für d. Ernährung (Schottelius) 1524. — Verwertung der Energie des Rauchfutters in Beziehung zur Umgebungstemp. etc. der Kaninchen (Ustjanzew u. Bogojewsky) 1615. — Verwertung von tiefabgebautem Eiweiß im tierischen Organismus (Abderhalden u. Olinger) 1741. — Wrkg. des Fleisches auf Vegetarianer (Albertoni u. Rossi) 1948. — Entgiftende Tätigkeit d. Magensaftes (Schütz) 2019.

Einfluß der Nahrung auf die Zus. des Tierkörpers (Mendel) 530.

Wärmeabgabe der Frösche in Luft u. in sauerstofffreien Medien (Lesser) 812. — Einw. von CO_2 u. O auf Atmung u. Kreislauf (Hill u. Flack) 958. — Regulation der Atmung (Scott) 1451. — Fischatmung (Winterstein) 1616. — Exhalation von Alkoholen (Pohl) 2020.

Wrkg. von Salzwasser etc. auf das Blut u. den Kreislauf (Fleig) 185. — Wrkg. lipoidlöslicher Stoffe auf rote Blutkörperchen (Traube) 429.

Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn nach Einführung von Salicin in den Körper des Hundes (Kusumoto) 86. — Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium (Holobut) 429. — Trennung des Acetons u. der Acetessigsäure (Hart) 959. — Ausscheidung nichtdialysabler Stoffe durch den Harn unter normalen u. pathologischen Verhältnissen (Ebbecke) 1194. — Beziehungen der Cyclosen zum tierisch. Organismus (Rosenberger) 1274.

Farbstoffausscheidung durch die Nieren (Höber u. Kempner) 530. — Nierensekretion des Indigocarmins, Methylenblaues u. Natriumcarminats (Shafer) 1194. — Farbstoffe als Kolloide u. ihr Verhalten in der Niere vom Frosch (Höber u. Chassin) 1882.

Labgerinnung im Säuglingsmagen (Kreidl u. Neumann) 257. — Wrkg. der Totalexstirpation von Speicheldrüsen auf die sekretorische Funktion des Magens beim Hunde (Hemmeter) 530. — Temp. im menschlichen Magen (Rancken u. Tigerstedt) 530. 1451. — Spaltung emulgierter Fette im Magendarmkanal des Hundes (London u. Wersilowa) 1114. — Wrkg. der Salzsäure auf die Fermentsekretion des Magens in der Bauchspeicheldrüse (Ehrmann u. Lederer) 1274. — Wrkg. von Superoxyden auf die Verdauungsorgane (Togami) 1275.

Digitized by Google

Lymphtreibende Wrkg. von Lymphe(Carlson, Greer u. Becht) 718. — Überschuß der Chloride in der Lymphe (Carlson, Greer u. Luckhardt) 718. — Thermodynamik d.Muskelkontraktion(Bernstein) 86. 1372; (Fröhlich) 718. — Temperaturkoeffizient der Resorption bei tier. Membranen(Snyder) 812. 1113. — Wasserabsorpt. durch Fibrin u. Muskel (Fischer) 813. — Vasokonstriktor. Fasern in der Chorda tympani (Fröhlich u. Loewi) 893. — Wrkg. der Nitrite u. des Atropins auf das autonome Nervensystem(Fröhlich u. Loewi) 893. — Stickstoffausscheidung u. Darmresorption u. Diurese (Asher u. Hass) 959. — Tollwutimmunisierungsvermögen der Nervensubstanz von Menschen u. Tieren (Fermi) 959. — Absorptionsgehalt optisch-isomerer Körper durch die Därme (Dakin) 959. — Nebenniere u. Sympathicus (Waterman u. Smit) 960. — B. von Milchsäure u. Kohlensäure bei der Muskelkontraktion u. bei der Totenstarre (Latham) 1050. — Muskelkontraktion u. Anwesenheit von Rezeptivsubstanzen (Langley) 1192. 1451. — Kohlenhydratverbrauch im isolierten funktionierenden Herzen (Camis) 1194. — Physiologie des Duodenums (Cavazzani) 1372. — Kochsalzausscheidung (Frey) 429. — Absorption giftiger Gase von Tier u. Mensch (Lehmann) 960. — Einfluß des Toluylendiamins auf die Ausscheidung des Cholesterins in der Galle (Kusumoto) 1616. — Gehalt der Leber an höheren Fettsäuren (Leathes) 1943.

Oxydation durch Schimmelpilze (Herzog u. Meier) 1524. — Körpertemp. des Menschen (Rancken) 1882.

Physik.-chem. Veränderungen normaler Fll. während des Fäulnisprozesses (Polimanti) 531. — Mikroben der Darmfäulnis (Metschnikow) 1742.

Mundaufnahme des Futters für die Magenverdauung (London u. Pewsner) 813. — Verdauung u. Resorption des Fleisches im Darmkanal (London u. Sulima) 813. — Verdauung u. Resorption basenreicher Eiweißsubstanzen im Darmkanal (London) 813. — Verdauungs- u. Resorptionsgesetze im Magendarmkanal des Hundes (London) 814. — Bedeutung des Blutes für die Magenverdauung (Dobrowolskaja) 814. — Verdauungs- u. Resorptionsgesetze im Magendarmkanal(London u. Sandberg) 814. — Magenverdauung der Fische (Van Herwerden) 1113. — Verdauung u. Resorption der Kohlenhydrate im Magendarmkanal des Hundes (London u. Polowzowa) 1114. — Pepsinverdauung (Meyer) 1275. — Verhalten verschiedener Eiweißarten im Magen u. oberen Duodenum des Hundes (London u. Polowzowa) 1525. — Verdauung der Fette im tierischen Organismus (Levites) 1525. — Konzentrationsverhältnisse bei der Resorption im Darm (London u. Polowzowa) 1883. — Einfluß von Konservierungsmitteln etc. auf Verdauung u. Gesundheit (Wiley) 1882. — Fermentative Polypeptidspaltung(Abderhalden u. Brahm) 1883.

Speichelvarietäten u. Einfluß des Reizungsortes auf die phys.-chem. Eigenschaften des Unterkieferspeichels (Jappelli) 87. — Parenteraler Eiweißstoffwechsel (Rona u. Michaelis) 388. 1527. — Autolytischer u. hydrolytischer Abbau des Eiweißes (Glikin u. Loewy) 430. — Beeinflussung der Autolyse durch anorgan. Kolloide (Ascoli u. Izar) 430. — Einfluß des Darmextraktes u. Pepton Witte auf die Harnsekretion (Gizelt) 430. — Ausscheidung von Aminosäuren während der Schwangerschaft u. nach der Entbindung (Van Leersum) 531. — Einfluß von inneren Blutungen auf chem. Veränderungen im Organismus (Weingarten u. Crohn) 814. — Assimilation von enteral eingeführtem Eiweiß (Pringle u. Cramer) 960. — Assimilation von parenteral eingeführtem Eiweiß (Cramer) 960. — Mineralstoffwechsel im Säuglingsalter (Meyer) 1195. — Einfluß von Magnesiumsulfat auf den Stoffwechsel (Steel) 1276. — Verminderte Muskeltätigkeit u. Proteinstoffwechsel (Shaffer) 1372. — Die Milz, ein Organ des Eisenstoffwechsels (Asher u. Grossenbacher) 1373. — Kohlenhydratstoffwechsel (Johansson) 1373. — Einfluß der Schilddrüse auf den zeitlichen Ablauf der Zerss. (Pari) 1526. — Einfluß stickstofffreier Energieträger auf den zeitlichen Ablauf der Eiweißzers. (Falta und Gigon) 1526; (Pari) 1526. — Änderung der inneren Reibung beim Abbau von Eiweiß (Schorr) 1526. — Fermente des Nucleinstoffwechsels (Schittenhelm) 1527. — Nahrungsalbumosen im Blut u. Harn (Borchardt) 1616. — Eiweißresorption (v. Körösy) 1616. — Pepsinausscheidung im Harn (Wilenko) 1617. — Ausscheidung von Kreatinin u. Kreatin (Shaffer) 1617. — Kreatininausscheidung beim Menschen (Van Hoogenhuyze u. Verploegh) 1618. — Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus(Abderhalden)1884. — Kreatininstoffwechsel (Lefmann) 1884. — Resorptionsweise jodierter Eiweißkörper (v. Fürth u. Friedmann) 1943. — Eiweiß-

Digitized by Google

bedarf des Kindes (Siegert) 1943. — Veränderungen des Fettgewebes beim Frosch während des Winterschlafes (Victoroff) 1943. — Hungerstoffwechsel (Halpern) 1944. — Veränderungen des Gasstoffwechsels nach Ausschaltung des Leberkreislaufes (Scaffidi) 1944. — Wrkg. der Darmadstringenzien auf den Stoffwechsel (Spiro) 2020.

Physiologie des Wachstums (Gerhartz) 961. — Glykogen in der Placenta u. Foetus des trächtigen Kaninchens (Lochhead u. Cramer) 1276.

Bedeutung des Ca für das Knochenwachstum (Stoeltzner) 87. — Totalsynthese des Eiweißes im tierischen Organismus (Quade) 531. — Best. von Fett aus eiweißartiger Substanz im Brei der Calliphoralarven (Weinland) 531. — Einfluß der Rk. des Blutplasmas auf die B. von Fibrin (Patein) 619. — Einfluß der Kälte u. mechan. Bewegung auf die Zuckerausscheidung bei Phlorrhizinglucosurie (Lusk) 718. — B. von Zucker aus eingeführter Glutaminsäure bei Phlorrhizinglucosurie (Lusk) 719. — Einw. des Zuckers auf die Milchabsonderung (Piantoni) 1784. — B. der Harnsäure in der Vogelleber (Friedmann u. Mandel) 1944.

Antagonistische Wrkg. von Ca auf die hemmende Wrkg. von Mg (Meltzer u. Auer) 87. 1276. — Wirkungsweise der salinischen Abführmittel (Bancroft) 87. — Wrkg. von Sr im Vergleich mit der von Ca u. Mg (Meltzer u. Auer) 87. — Spezif. dynam. Wrkg. der Eiweißstoffe (Zuntz) 88. — Atoxyl- u. Anilinvergiftung (Blumenthal u. Herschmann) 88. — Wrkg. kleinster Atropinmengen auf den Darm (Magnus) 88. — Ablagerung u. Aufenthalt von Radiumsulfat in lebenden Geweben (Dominici u. Faure-Beaulieu) 185. — Einw. von As auf die Autolyse (Hess u. Saxl) 338. — Pharmakologische Studien über Pyrazolonderivv. (Biberfeld) 338. — Wrkg. des Physostigmins auf muskuläre Organe (Harnack) 339. — Wrkg. des Tannins auf Resorption u. Sekretion des Dünndarms (Frey) 430. — Pharmakol. u. toxische Wrkg. von Hg (Sabbatani) 532. — Physiolog. Wrkg. des Dicyandiamids (Loew) 620. — Einw. des Ca auf die Pupille (Auer u. Meltzer) 620. — Giftigkeit der Chloride des Mg, Ca, K u. Na (Joseph u. Meltzer) 620. — Einfluß von Salzen u. Nichtelektrolyten auf das Herz (Benedict) 719. — Wrkg. einiger Medikamente auf die Gallensekretion (Winogradow) 719. — Beziehungen zu den kontraktilen Prozessen der Ionen. Die Hauptbedingungen der Faserkontraktilität (Lillie) 719. — Wrkg. von KJ auf die Aktivität von Ptyalin (Neilson u. Terry) 719. — Nierensekretion im Lichte der Adrenalinwrkg. (Schatilow) 720. — Colchicin (Dixon u. Malden) 815. — Einfluß des Calciums auf die Diurese (Porges u. Přibram) 894. — Spezifische Nierenwrkg. der Digitaliskörper (Jonescu u. Loewi) 894. — Toxikolog. Verss. mit Atoxyl an zahmen Ratten (Wedemann) 894. — Pharmakodynamische Wrkg. des Cyclohexans u. einige seiner Derivv. (Brissemoret u. Chevalier) 961. — Wrkg. v. Adrenalin (Cushny) 961. — Einw. von $BaCl_2$ auf das Herz (de Nicola) 961. — Wrkg. der Saponinsubstanzen (Wacker) 962. — Einfluß von Sr-Verfütterung auf die Zus. des Knochens (Stoeltzner) 962. — Physiol. Wrkg. opt. isomerer Antipoden auf höhere Organismen (Bruni) 962. — Schweflige S. in biochem. Beziehung (Grünhut) 962. — Einw. des Jodothyrins auf den Zirkulationsapp. (v. Fürth u. Schwarz) 963. — Photodynam. Wrkg. chlorophyllhalt. Pflanzenextrakte (Hausmann) 968. — Intradermork. des Tuberkulins (Mantoux) 968. — Wrkg. von Arsenpräparaten auf Trypanosomen (Jacoby u. Schütze) 968. 1696. — Pharmakol. Wrkgg. der Methylmorphimethine (Kionka) 1052. — Veränderungen im Kreislaufe des Stickstoffs, welche durch elektr. erzeugtes kolloid. Silber hervorgerufen werden (Filippi u. Rodolico) 1052. — Chinatoxine (Hildebrandt) 1115. — Pharmakologie des Phenanthrens u. seiner Hydroderivv. (Hildebrandt) 1115. — Best. des synthetischen Muscarins auf physiol. Wege (Führer) 1116. — Curarestudien. Wrkg. des Methylgrüns (Führer) 1116. — Einfluß der chronischen Digitalisbehandlung auf das normale u. pathol. Herz (Cloetta) 1117. — Strychnin- und Kaffeinwrkg. (Sano) 1195. — Photodynam. Wrkg. chlorophyllhalt. Pflanzenauszüge (Hausmann) 1195. — Beziehung der Schilddrüse zur physiol. Wrkg. des Adrenalins (Pick u. Pineles) 1196. — Wrkg. der Weine u. der Alkohole (Nazari) 1277. — Wrkg. des d-, r- und l-Camphers auf das durch Chloral vergiftete Froschherz (Hämäläinen) 1451. — Wrkg. von Cocain u. Stovain auf die Nervenfaser (Santesson) 1451. — Einfluß des Br auf die Magensaftsekretion (Togami) 1452. — Abtreibende Wrkg. des Tabaks (Robinson) 1452. — Wrkg. der im Seewasser enthaltenen Salze auf die normale Meduse (Bethe)

Digitized by Google

1527. — Physiolog. Wrkg. des Cholins (Modrakowski) 1528. — Wrkg. von Brucin (Dixon u. Harvey) 1528. — p-Jodphenylarsinsäure (Blumenthal u. Herschmann) 1618. — Intradermork. des Tuberkulins bei Tieren (Moussu u. Mantoux) 1694. — Einw. von $BaCl_2$ auf die Muskel der Vögel (Edmunds u. Roth) 1619. — Einw. von Curare u. Physostigmin auf die Nervenendigungen und Muskeln (Edmunds u. Roth) 1619. — Lecithin, Cholin u. Ameisensäure (Franchini) 1785. — Sensibilisierende Wrkg. tierischer Farbstoffe (Hausmann) 1828. — Wrkg. des Sapotoxins von Agrostemma Githago (Neumayer) 1886; (Brandl) 1886. — Chronische Ölsäurevergiftung (Faust u. Schmincke) 1944. — Kontraktion des Froschmuskels nach Anwendung von Pb (Cash) 1944. — Pharmako-dynam. Charakterisierung des Cumarins (Ellinger) 1945. — Wrkg. des Atoxyls auf den tierischen Organismus (Igersheimer) 1945. — Pharmakol. Wrkg. von Lactonen u. der entsprechenden Oxysäuren (Marshall) 1945. — Wrkg. einiger Narkotica auf das Polarisationsbild des Nerven (Bethe) 1946. — Wrkg. von Chlorbarium, Adrenalin u. Pepton Witte auf den peripherischen vasomotor. App. (Popielski) 2020. — Wrkg. des Fe u. der Schwermetalle (Cervello) 2020. — Pharmakol. Bedeutung der bigeminierten Äthylgruppen (Fränkel) 2021. — Wrkg. der Radiumemanation (Poulsson) 2021. — Absorption u. Assimilation von organ. Verbb. des P (Marfori) 2021. — Verhalten des Atropins bei verschiedenen Tierarten (Cloetta) 2022. — Wrkg. des Kaffeins auf Rana esculenta u. Rana temporaria (Jacobj u. Golowinski) 2022. — Opium- u. Morphinwrkg. (Gottlieb u. v. d. Eeckhout) 2023. — Wrkg. oxydierender Salze (Cushny) 2025.

Wärmewrkgg. von Strömen hoher Frequenz auf den Organismus (Zimmern u. Turchini) 88. — Angriffsort der photodynamischen Stoffe bei Paramäcien (v. Tappeiner) 964. — Angriffsort der fluorescierenden Substanzen auf rote Blutkörperchen (v. Tappeiner) 1452. — Dunkelwirkung fluorescierender Stoffe auf Eiweiß, Toxine u. Fermente u. ihre Reversibilität (Kudo u. Jodlbauer) 1452. — Hautassimilation bei den Actinien (Bohn) 1785. — Beeinflussung der Pleuraresorpt. durch lokale Wärmeeinwirkung (Bittorf u. Steiner) 2024.

Toxische Wrkg. des Curare (Gioffredi) 1052. — Entgiftende Wrkg. tierischer Gewebe für Strychnin (Pellacani und Folli) 2024. — Postmortale Wrkg. von Ätzgiften im Magen (Harnack u. Hildebrandt) 2024.

B. von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure bei der Leberdurchblutung (Friedmann) 620. — Verhalten der α,β-ungesättigten SS. bei der Leberdurchblutung (Friedmann) 621. — Abbau der Carbonsäuren im Tierkörper (Dakin) 621. — Oxydation von Fettsäuren (Knoop) 622. — Ausscheidung von Bromiden durch die Nieren (Hale u. Fishman) 720. — Wrkg. von Hydroxylamin auf den tierischen Organismus (Ciusa u. Luzzatto) 964. — Oxydation von phenylierten Fettsäurederivv. im tierischen Organismus u. durch H_2O_2 (Dakin) 965. 1885. — Alkoholtoleranz (Pringsheim) 966. — Verhalten des Chinins im Organismus (Rammstedt) 966. — Phenylglucosazon im Organismus (Pigorini) 1052. — Aufspeicherung u. Retention des Chinins im menschlichen Organismus (Giemsa) 1053. — Verhalten der Bromsalze im menschlichen u. tierischen Organismus (v. Wyss) 1117. — Bleiausscheidung nach innerlichem Gebrauch v. Plumbum aceticum (Diesselhorst) 1117. — Gewöhnung an Morphin (Rübsamen) 1118. — Abbau des Fructosazins (Ditetraoxybutylpyrazins) im Tierkörper (Stolte) 1196. — Cholesterin u. Hippokoprosterin im tierischen Organismus (Dorée u. Gardner) 1277. — Ausscheidung von Cholesterin durch den Hund (Dorée u. Gardner) 1278. — Phenolphthalein im Organismus (Fleig) 1374. — Verhalten des Salicins im Organismus (Omi) 89. — Abbau der Acetessigsäure im Tierkörper (Embden u. Michaud) 1528. — Verhalten des arsenparanucleinsauren Fe und der arsenigen S. im Organismus (Salkowski) 1619. — Verhalten der Bromglidine im Organismus (Boruttau) 1742. — Übergang von Arzneimitteln in die Milch (Van Itallie) 1742. — Übergang von Jodiden in die Milch (Reijst-Scheffer) 1742. — Abbau von 2,5-Diketopiperazinen im Organismus des Kaninchens (Abderhalden u. Wacker) 1885. — Schicksal von Bac. Bulgaricus im Verdauungstrakt des Affen (Herter u. Kendall) 1886. — Abbau aromat. Substanzen im menschlichen Organismus (Blum) 1946. — Immunität des Salamanders gegen Krampfgifte (Weil) 1947. — Synth. Muscarin im Tierkörper (Führer) 1947. — Vergiftung mit chlorsaurem Kalium; Hämoglobinausscheidung in den Nieren (Rieß) 2025. — Verhalten von salicylsaurem Na im Organismus (Baldoni) 2025.

Digitized by Google

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Gebrauch des Gärungskölbchens bei der Intestinalbakteriologie (Herter u. Kendall) 1886.

Nährwert von Peptonen für Mikroben (Dunschmann) 186. — Ernährung des Azotobakters (Krzemieniewska) 532. — Einfluß von Säure- etc. Zusatz auf die Festigkeit des Agars (Reidemeister) 532. — Kultur des Geflügelpestvirus in vitro (Marchoux) 966. — Best. von Agar u. Gelatine in bakteriellen Substraten (Dominikiewicz) 1458. — Einfluß osmotischer Vorgänge im Medium auf das Wachstum von Mikroorganismen (Holzinger) 1619.

Umsetzung von Aminosäuren durch Bac. proteus vulgaris (Nawiasky) 339. — Unterdrückung der Fuselölbildung und die Mitwirkung von Bakterien an der B. höherer Alkohole bei der Gärung (Pringsheim) 339. — Auftreten v. Formaldehyd bei der zellfreien Gärung (Lebedew) 339. — Reduktase im Prozeß der Alkoholgärung (Palladin) 532. — Geschichte des Gärungsproblems (Fischer) 532. — Wrkg. schwacher Dosen auf physiologische Vorgänge, besonders auf die Gärungen (Richet) 533. — Graphische Registrierung von Gärungsvorgängen (Foà) 622. — Redukt. von Nitraten bei der alkoh. Gärung (Paris u. Marsiglia) 966. — Ein neuer Erreger der schleimigen Gärung (Emmerling) 1118. — Vergärung von Calciumtartrat (Emmerling) 1119. — Best. der Hefegärung (Slator) 1279. — Wirksamkeit der Phosphate bei der Gärung v. Glucose durch Hefepreßsaft (Harden u. Young) 1279. — Tabakfermentation (Jensen) 1620. — Alkoh. Gärung (Slator) 1621.

Entstehen u. Verschwinden von Acetaldehyd unter dem Einfluß von alkoh. Hefen (Trillat u. Sauton) 186. — Betain als Stickstoffnährsubstrat der Hefe (Stanĕk u. Miškovský) 532. — Amylase u. Maltase (Philoche) 622. — Rolle der Hefen bei der Überführung von Alkohol in Aldehyd (Trillat u. Sauton) 721. — Pilzdesamidase (Pringsheim) 1119. — Vererbung u. Anerziehung obergäriger Bierhefen (Schönfeld u. Roßmann) 1453. — Alkoholgärungspilze. Unterhefen (Hansen) 1453. — Pilzgifte in Getreide, Würzen, Hefen u. Abhängigkeit ihrer Wrkg. v. Mineralsalzen (Hayduck) 1453. — Pilzrevertase (Pantanelli) 1453. — Hefearten auf Java (de Kruyff) 1620. — Biologische Analyse von Betriebshefen etc. (Stockhausen) 1621. — Kontinuierliche Hefereinzucht (Coblitz) 1621. — Sproßpilze ohne Sporenbildung in Brauereibetrieben (Will u. Dachs) 1886.

Einw. des Zn-Ions auf Bakterien (Mendel) 623. — Milchsäuregärung in der Milch (Beijerinck) 721. — Galvanotropismus bei Bakterien (Abbott u. Life) 722. — V. von Oxydationsfermenten bei Bakterien u. höheren Pflanzen (Lehmann u. Sano) 967. — Bakterienkatalase (Jorns) 967. — Reduktionserscheinungen der Bakterien (Carapelle) 1280. — Sauerstoffbedürfnis anaerober Bakterien (Pringsheim) 1695.

Tuberkelbacillen in Butter (Schroeder u. (Cotton) 894. — Immunisierende Wrkg. der chlorierten Derivv. von Bakterien (Moussu u. Goupil) 895. — Zus., Verdauung u. Resorption der Tuberkelbacillen im tierischen Körper (London u. Riwkind) 1280. — Lebensfähigkeit pathogener Keime in Kehricht u. Müll (Hilgermann) 186. — Ernährung des Typhusbacillus (Dunschmann) 722.

Dicyandiamidbakterien (Perotti) 186. — Nichtspezif. Rkk. v. Mallein (Südmersen u. Glenny) 340. — Säurebildung der Diphtheriebacillen (Lubenau) 895. — Assimilation von freiem N des Bacillus amylobacter u. anderer anaerober Bakterien (Bredemann) 895. — Bakteriologie des Säuglingsdarmes (Sittler) 1119. — Myxococcus javanensis (de Kruyff) 1119. — Assimilation des elementaren N durch Azotobakter u. Radiobakter (Stoklasa) 1695. — Melassebakterien (Kühl) 1696. — Sepsin (Fornet u. Heubner) 1887. — Vorstufe des Fibrinferments in Kulturen von Staphylococcus aureus (Much) 1887.

Digitized by Google

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie. *)

Desinfektion von Trinkwasser (Paternò u. Cingolani) 340. — Reinigung von Trinkwasser (Laurent) 1887.

Kontrolle der natürl. Mineralwässer auf Echtheit (Mezger u. Grieb) 1280. — Kohlensäuregehalt künstlicher Mineralwässer (Kisakalt) 1374. — Natürliche Mineralwässer (Guérin) 1454. — siehe auch: Geologie, S. XLVIII, Wassereinigung, S. LVIII.

Mikroorganismen in der Atmosphäre (Flemming) 258.

Autan in der Desinfektionspraxis (Langermann) 187. — Antibakterische Wrkg. des Lysoforms (Fettick) 533. — Keimtötende Wrkg. von Liqu. cresolis comp. (Sage) 533. — Desinfektionswert der drei Kresolisomeren in Gemischen mit Seife (Schneider) 896. — Antiformin, ein bakterienauflösendes Desinfektionsmittel (Uhlenhuth u. Xylander) 896. — Formaldehydseifenpräparate (Seligmann) 968. — Autandesinfektion (Christian) 968; (Selter) 968. — Diphenyloxalester. Carbolsäure in haltbarer Tablettenform u. mit erheblich erhöhter Desinfektionswirkung (Schneider) 969. 1949; (Croner u. Schindler) 969. 1949. — Eston, Subeston, Formeston u. deren bakterizide Eigenschaften (Blasius) 1374. — Autan- u. Formaldehydverf. (Nieter u. Blasius) 1374. — Beeinflussung der Bakterien durch Kalk (Auer) 1529. — Morbicid (Töpfer) 1529. — Baktericide Eigenschaften der Pyocyanase (Raubitschek u. Russ) 1529. — Desinfektionsmittel Autan (Fendler u. Stüber) 1530. — Kresolseife und Kresolseifenlsg. (Rapp) 1742. 1743. — Kresolseife (Schmatolla) 1743. — Wohnungsdesinfektion mit Formaldehyd ohne App. (Loesener) 1888.

Best. des Angriffspunktes eines Giftes durch antagonistische Giftvers. (Magnus) 89. — Fleischvergiftungsepidemie (Tiberti) 258. — Bleisoldaten (Stockmeier) 258. 1530. — Bleihaltige Spielwaren (Mezger u. Fuchs) 623. — Chronische As-Vergiftung pflanzenfressender Tiere (Harkins u. Swain) 629. — Chem. Vorgänge bei der Phosphorvergiftung (Porges u. Pfibram) 897. — Fleischvergiftung durch Leberwurst (Riemer) 1120. — Wrkg. des Tabakrauches auf die Gefäße (Fleig) 1748.

Mittagessen in Wirtschaften Berlins (Kisskalt) 258. — Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel (Kuttenkeuler) 722. — Verhalten von metallischem Aluminium in Berührung mit Milch, Wein u. einigen Salzlsgg. (v. Fillinger) 1128. — Erwärmen von Nahrungsmitteln (Lang) 1836*. — Phosphor in Nahrungsmitteln (Heubner u. Reeb) 1948.

Wrkg. von SS. auf die Koagulierung der Milch durch pflanzliche Labfermente (Gerber) 188. — Gefrierpunkt der Milch (Atkins) 188. — Fortpflanzung u. Anwendung der Muttersäure (Larsen) 188. — Tuberkelbacillengehalt von Milch etc. (Eber) 340. — Milch (Lane) 430. — Milch u. Molkereiprodd. (Siegfeld) 534. — Milchzucker zerstörende Enzyme in der Milch (Vandevelde) 534. — Homogenisierte Milch (Buglia) 623. — Abrahmen u. Ausbuttern (Konradi) 624. — Scharfes Abrahmen u. Ausbuttern (Siegfeld) 624. — Zus. von Horlicks Milch (Richmond u. Musgrave) 815. — Lactase in der Milch (Vandevelde) 815. — Milchchemie u. Molkereiwesen (Grimmer) 816. — Abscheidung v. Casein aus Magermilch (Soncini u. di Soc. esport. Polenghi-Lombardo) 840*. — Konservierung von Milch (Flügge) 840*. — Zus. der Eselinmilch (Wagner) 970. — Trockene Milch (Plehn) 1053. — Fett u. Proteine in Kuhmilch (Van Slyke) 1053. — Bakteriologie des Yoghurts (Klotz) 1120. — Einfluß der Brunst auf die Zus. der Kuhmilch (Mezger) 1280. — Yoghurt (Henneberg) 1375. — Molkereiwesen (Mitchell) 1375. — Zuckerfreie Milch (Bouma u. Selhorst) 1399*. — Wrkg. der Pasteurisierung auf die Entw. von Ammoniak in Milch (Whitman u. Sherman) 1454. — Bakteriengehalt der Trockenmilch (Kossowicz) 1530. — Nachweis der Peptonisierung bei roher u. pasteurisierter Milch (Colwell u. Sherman) 1888. — Fermentierte Milch (Kuntze) 1949. — Peroxydaseacceleratoren (Kastle) 2026.

Zus. des Butterfettes (Siegfeld) 89. — Renovierte Butter (Loock) 188. — Fettsäuren der Butter (Siegfeld) 259. — Acidität der Butter (Cesàro) 431. — Pflanzenmargarine (G.) 534. — Margarine (Pollatschek) 816. — Wassergehalt der Margarine (Beythien) 897; (Buttenberg) 897. — Süßrahmbutter

*) Verfahren der Nahrungsmittelanalyse siehe auch: S. XLVIII u. folg.

Digitized by Google

(Shutt u. Charron) 1120. — Müntz-Coudonsche Zahl von Butter aus der Gegend von Pavia (Monti) 1281.
Mafuraöl u. -fett (Daniel u. Mc Crae) 624. — Jodzahl u. Refraktion von Lein-, u. Rüböl (de Vries) 648. — Fette u. Öle (Herbig) 816. — Ochocofett (Lewkowitsch) 898. — Baumwollsamen u. daraus gewonnenes Öl (Wagner u. Clement) 970. — Tran von Delphinus Phocaena (Hart) 971. — Schmalz v. öligen Schweinen (Richardson u. Farey) 1054. — Tonkabutter (Duyk) 1743. — Konservierung der Cocosnüsse (Dybowski) 2031.
Bienenwachs (Berg) 898. — Surrogate, Verunreinigungen u. Verfälschungen des Bienenwachses (Vosseler) 971.
Krankheit von Gorgonzolakäse (Gorini) 89. — Goudakäse (Hylkema) 189. — Granakäse (Gorini) 898. — Roquefortkäse (Rolet) 1055. — Behandeln des Käses mit Paraffin (Rosengren) 1281.
Einw. der Wärme auf die Lecithin-Phosphorsäure der Eierteigwaren (Ludwig) 431.
Ursprung u. Schwankungen der Sulfate im Bier (Muntz u. Trillat) 722.
Zus. der Branntweine etc. (Gardrat) 89. — Fehler u. Krankheiten des Weines (Seifert) 89. — Rolle der Hefen u. Weinstöcke bei der B. der Blume des Weines (Rosenstiehl) 260. 1121. — Süd- u. Süßweine (Prescher) 341. — Citronensäure als normaler Bestandteil der Weine (Denigès) 432. — Citronensäure u. Naturweine (Astruc) 432. — Weinfrage (Possetto) 534. — Einfluß der Temp. der Sterilisation u. Gärung des Mostes auf die Blume des Weines (Rosenstiehl) 534. — Rolle der Äpfelsäuregärung bei der Weinbereitung (Rosenstiehl) 816. 1888. — Dest. vergorener Fll. im Vakuum (Girard, Truchon u. Laroche) 817. — Weinbereitung durch Gärung steriler Moste (Rosenstiehl) 1120. — Arsen in Weinen von solchen Weinstöcken, die mit Arsenverbb. behandelt worden sind. (Breteau) 1121. — Weinstatistik (Günther) 1455. — Säuregrad des Weines (Paul u. Günther) 1457. — Verh. der Esterverbb. beim Altern der Weine (Scurti u. Corso) 1622. — Acidität des Weines (Dutoit u. Duboux) 1743. — Gefahren der Anwendung von As in der Landwirtschaft (Mestrezat) 1888. — Naturweine von Südfrankreich (Fiehe) 2026.
Kognak (Trübsbach) 260. 625.
Alkoholfreie Getränke (Lübeck) 971. — Nachweis von Saponin (Rühle) 985; (Lübeck) 1211. — Brauselimonaden u. Saponin (Rammstedt) 1211. — Künstl. Schaummittel in der Mineralwasserfabrikation (Weber) 1748. — Alkoholfreie Weine (Krasser) 1622.
Einw. von Konservierungsmitteln auf Hackfleisch (Mezger u. Fuchs) 535. — Bakteriologische Verh. des Fischfleisches nach der Zubereitung (Bruns) 1531. — Fleischnahrungsmittel (Richardson u. Scherubel) 2027.
Vorkommen der Monaminosäuren im Fleischextrakt (Micko) 432. — Fleischsaft Puro (Schmidt) 898. — Wrkg. von Hacksalzen (Praefcke) 1375.
Darst. von borsäurefreien Krabbenkonserven (Buttenberg) 898. — Cu-haltige Gemüsekonserven (Graff) 1889.
Verunreinigung des Inhalts von Konservenbüchsen nach der Sterilisation (Pfuhl) 2027.
Kartoffelgehalt des Brotes (Tóth) 625. — Einfluß diastasereicher Malzpräparate auf die Backresultate (Neumann und Salecker) 722. — Wassergehalt des Brotes (Mezger) 1622. — Zwiebackverunreinigungen (Glaser) 1889.
Kaffeinfreier Kaffee (Kissling) 189; (Scheringa) 341; (Lendrich u. Murdfield) 535.
Unverseifbare Bestandteile der Kakaobutter (Matthes u. Rohdich) 90. — Puderkakao (Gebr. Stollwerck A.-G.) 90; (Matthes) 90. — Kakaofett (Heiduschka u. Herb) 90. — Gehalt der Kakaobohnen an l. Kieselsäure (Matthes u. Rohdich) 90. — Größenbest. der Fragmente des Kakaopulvers (Hoppe) 189.
Amylolyt. und proteolyt. Enzyme von Weizenmehlen (Ford u. Guthrie) 341.
Stärke v. Weizenmehlen (Baker u. Hulton) 341.
Molekulargew. des im Coniferenhonig vorkommenden Dextrins (Barschall) 91. — Ameisensäuregehalt des Honigs (Farnsteiner) 189. — Honiganalyse (Schaffer) 189.
Mit Wickensamen verfälschter Pfeffer (Fleury) 625. — Veränderungen des Senfes durch Proteus und dadurch verursachte Vergiftungen (Bertarelli und Marchelli) 1531. — Im Safran vorkommende Stoffe (Pfyl u. Scheitz) 1541. — Paprika (Doolittle u. Ogden) 1744.
Faulige Gärung grüner Oliven durch Bacterium coli commune (Kossowicz) 1531. — Geschwefelte Früchte (Lührig) 1622.
Verdorbenes Pflaumenmus (Köpcke) 91. — Wacholdermus (Matthes u. Streitberger) 625. — Ggw. von HCN in Bonbons (Casadevante) 723. — Marmeladen (Härtel) 899. — Marmeladen, Fruchtsäfte und andere Obstkonserven (Beythien) 899. — Vorkommen von As in Marmeladen

Digitized by Google

(Rupp) 899. — Hagebuttenmark (Mezger u. Fuchs) 1623. — Fruchtsaftstatistik (Lührig, Bohrisch u. Hepner) 1744.

Zigarrenrauch (Habermann, Ehrenfeld) 817. — Tabakchemie (Kissling) 1055.

Zus. der orientalischen Genußmittel: Bosa, Halva u. Locoum (Petkow) 260. — Verkehr mit Hefe (Dafert, Kornauth u. Köck) 535.

Verfälschungen von Drogen etc. (Bernegau) 432. — Verfälschungen von Pimentpulver (Grandmont) 432. — Verfälschung des Fenchels (Arragon) 1623.

Bericht des Laboratorio Municipal de Lourenço Marques (Eldau) 432.

VIII. Medizinische Chemie.

Radiographie der Lungen etc. von Föten u. totgeborenen Kindern (Bouchacourt) 190. — Diagnose des Todes durch Radiographie der inneren Organe (Ménard) 190. — Nieren- u. Magenkrankheiten (Wolff u. Martinelli) 190. — Toxische Gicht (Kóssa) 190. — Aktivier. Eigenschaften von Tieren auf das Cobragift (Calmette, Massol u. Guérin) 190. — Einfluß von Glas u. Spuren von organ. Stoffen auf Sublimatlsgg. (Van Rijn) 191. — Duodenaldiabetes (Herlitzka) 342. — Gicht (Kionka) 342. — Duodenaldiabetes des Hundes (Pflüger) 342. — Morphiumdiabetes (Spitta) 348. — Hg-Ausscheidung nach Thiopinolbädern (Diesselhorst) 343. — Vergiftung durch Sublimat (Gascard u. Bance) 626. — Pseudoalbumin (Mennechet) 626. — Molekulare Konzentration der Fll. des kranken Organismus (Javal) 626. — Über die bei der Wassermannschen Luesreaktion wirksamen Körper u. über die hämolyt. Eigenschaften der Organextrakte (Bauer) 626. — Pankreas u. intermediärer Stoffwechsel (Vahlen) 626. — Radiographie in der gerichtl. Medizin (Bordas) 899. — Phlorrhizindiurese u. Beeinflussung der Phlorrhizinzuckerausscheid. durch Diuretica (Loewi u. Nenbauer) 899. — Acetylatoxyl bei der Schlafkrankheit (Salmon) 900. — Chem. Nachweis der degenerativen Nervenkrankheiten (Bauer) 900. — Funktion des Pankreas u. ihre Beziehung zum Diabetes mellitus (Loewi) 900. — Beziehung von Fettgewebsnekrosen u. Arteriosklerose z. Diabetes mellitus (Bleibtreu) 901. — Glykosurien durch Resektion des Duodenums (Pflüger) 901. — Eiweißstoffwechsel bei Cystinurie (Wolff u. Shaffer) 1055. — Beriberi u. Nucleinphosphorsäure in der Nahrung (Schaumann) 1056. — Glucosurie. Glykogenolytische Fasern des Splanchnicus major (Macleod) 1196. — Durch Melanin hervorgerufene Phagocytose zur Entscheid. der Identität des Opsoninindex mit dem Hämophagocytinindex (Shattock u. Dudgeon) 1196. — Syphilit. Sera u. Lipolyse f. die Serodiagnostik der Lues (Citron u. Reicher) 1197. — Einw. der Reizung des Splanchnicus major auf das Verschwinden des Glykogens in der Leber (Macleod u. Ruh) 1197. — Prüfung der Urine bei Kindern u. Heranwachsenden (Richaud u. Bidot) 1281. — Umgebungstemperatur u. Zuckerausscheid. beim Pankreasdiabetes (Allard) 1282. — Prothesenparaffin (Stein) 1282. — Kotfett in einem Falle von Pankreasdiabetes u. dessen Beeinflussung durch Pankreon (Adler u. Milchner) 1282. — Gewebe zum Schutz geg. Röntgenstrahlen (Balser) 1399*. — Anwend. von Brechweinstein bei Trypanosomiasen (Laveran) 1459. — Alkaptonurie (Grutterink) 1459. — Farbenrk. im Harne Kachektischer (Gaupp) 1459. — Duodenaldiabetes (Pflüger) 1532. — Kochsalzausscheid. währ. der Phlorrhizindiurese (Biberfeld) 1532. — Chemie der amyloiden Entartung (Hanssen) 1532. — Verwendung des Arsacetins bei der Syphilisbehandl. (Neisser) 1533. — Einfluß der Einatmungen reizender Gase der Industrien auf die Verteidigungskräfte des Organismus gegenüber den infektiven Krankh. (Roncani) 1533. — Antitryptische Kraft des menschl. Blutserums, besonders bei Krebskranken (Brieger u. Trebing) 1623. — Deutschmann-Serum (Enoch) 1889. — Salzsäurerk. im Mageninhalt bei Carcinom (Copeman u. Hake) 1889. — Behandlung der Trypanosomiasen bei Pferden mit Auripigment allein oder zus. mit Atoxyl (Thiroux u. Teppaz) 1890. — Abbau von Fettsäuren beim Diabetes mellitus (Baer u. Blum) 1890. — Diphtherieantitoxin (Mellanby) 1890. — Wrkg.

Digitized by Google

von Gasen auf die Autolyse (Bellazzi) 1890. — Pathogenese der Cholelithiasis (Exner u. Heyrovsky) 1890. — Chemie der Leber bei Chloroformnekrose (Wells) 1949. — HCl-Gehalt des Magensaftes bei Anchylostomiasis (Yoshida) 1950. — Einfluß der vollständ. Thyroidektomie u. der Thyroideafütterung auf den intermed. Stoffwechsel (Underhill u. Saiki) 1950. — Hedonal-Chloroformnarkose (Krawkow) 1950. — Blutmenge bei Anämien (Morawitz u. Siebeck) 2027. — Chronische Pentosurie (Luzzatto) 2027. — Einfluß der Temp. auf toxische Glucosurie (Graglio) 2028. — Funktion des Pankreas beim Zuckerverbrauch (Minkowski) 2028. — Acidose beim Pankreasdiabetes (Allard) 2028. — Wrkg. der Antitetanussera etc. bei Strychninvergiftungen (Raimondi) 2029. — Pathogenese der Ochronose (Gross u. Allard) 2029. — Tetanusgiftempfindlichkeit u. -überempfindlichkeit (Loewi u. Meyer) 2029.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Chem.-Pharmazeut. Industrie (Lüders) 433. — Pharmakognosie (Hanausek) 536. — Ampullen (Kroeber) 627. — Verf., allen Fll. das gleiche Tropfengewicht zu geben (Eschbaum) 627. — Tropfendosierung u. ihre physikal. Grundlagen (Lohnstein) 1057. — Pharm. Chemie (Gössling) 1057. — Allophansäure u. ihre Bedeutung für die Chemie der Heilmittel (Overlach) 1121. — Indische Drogen (Hooper) 1283. — Radium u. seine Heilwrkg. (Zucker) 1283. — Zerfall von Tabletten (Beringer jr.) 1376. — Arzneimittelfabrikation (Thoms) 1891. — Verschlechterung von pharmaz. Präparaten (Barnard) 1891. — Phytochem. Studien u. pharmakolog. Probleme (Schaer) 1950. — NaCl in Kruken aus hessischem Ton (Schweissinger) 2029.

Lupinapulver, Spermacid, Cholelysin (Zernik u. Kuhn) 433. — Arzneimittel 433. 1460. 2030; (Aufrecht) 433. — Künstl. kryst. Karlsbader Salz (Matthes u. Serger) 434. 1283. — Pyrenol (Zernik) 434. — Hyoscyamus muticus (Dowzard) 434. Phosidin, Asferryl (Zernik) 434. — Bei Menschen wirksames Streptokokkenserum (Chem. Fabr. auf Aktien vorm. Schering) 467*. — Kephaldol (Zernik) 536. — Paralysol (Zernik) 536; (Gentsch) 536. — Lipotin (Zernik) 536. — Leciferrin (Zernik) 627. — Therapeut. Wert des Almakins (Astolfoni) 901. — Arhovinkapseln (Frerichs) 902. — Hydropyrin (Zernik) 902. 1377. — Pyrenoltabletten (Frerichs) 902. — Eucerinum u. seine therapeutische Verwendung (Runge) 1058. — Phagocytin (Zernik) 1058. — Pyrenoltabletten u. Eglatolkapseln (Frerichs) 1121. — Pyrojodon (Cousin) 1121. — Indoform (Salicylsäuremethylenacetat) (Frerichs) 1122. — Sabromin, dibrombehensaures Calcium (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) 1122. — Pankreaspräparat für die Diabetesbehandlung (Chem. Fabr. auf Aktien, vorm. Schering) 1142. — Jodneol Boer (Vogtherr) 1284. — Therapeutisch wirksame, fettartige Substanz (Kalle & Co.) 1310*. — Fettartige Substanz aus Bakterienleibern (Kalle & Co.) 1310*. — Tannyl (Lobeck) 1376.

Eulaxans (v. Sztankay) 1376. — Stomagen (Reichardt) 1377. 1951. — Geruchlose, geschmacklose u. haltbare Jodpräparate (Farbenfabriken) 1396*. — Jodival (Knoll & Co.) 1460. — Haltbare, chlorfreie Ester u. Salze von hochmolekularen Jodfettsäuren (Riedel) 1549*. — Arsen in kolloidaler Form enthaltende Präparate (Chem. Fabr. von Heyden) 1652*. — Sabromin (Kalischer) 1696. — Jodival (Ernert) 1697; (Zernik) 1697. — Lain (Zernik) 1697. — Mit Sandelholzöl u. Copaivabalsam klar mischbare Kawawurzelextrakte (Riedel) 1835*. — Asiphyl (Mameli u. Ciutto) 1891. — Jodopeptid (Cecchini) 1891.

Haltbare Jodpräparate aus Fetten (Chem. Fabr. von Heyden) 273*. — Künstliches, krystallisiertes Karlsbader Salz (Merck) 434. — Sterilisation von wss. Lsgg. von Cocainchlorhydrat (Lesure) 435. — Quecksilberheilmittel (Schrauth) 435. — Ersatzmittel für Extr. Belladonnae (Kromer) 537. — Jodglidine (Piorkowski) 537. — Offizinelle Strophantusart (Gilg) 627; (Meyer) 1625. — Jodvasogen (Wb.) 628. — Liquor Aluminii subacetici (Kühl) 902. — Stark wasseraufnahmefähige Vaselinesalben (Blatz) 901. 1626; (Runge) 1121. — Chrysarobin (Dott) 902. —

Digitized by Google

Semen Strophanti (Modeen) 1058. — Ein altes Krebsmittel (Winckel) 1058. — Haltbarkeit von Phosphoröl (Korte) 1059. — Opiumgewinnung in Persien (Stahl) 1059. — Chininjektionen (Giemsa) 1059. — Aleuritkörner von Cochinchina (Balland) 1122. — Pulvis Liquiritiae compositus (Kroeber) 1377. — Kresole des Handels (Emde u. Runne) 1460. 1951. — Alkaloidgehalt der Solaneenextrakte (Ribaut) 1625. — Ameisensäure und ihre Salze (Lunan) 1625. — Indischer Hanf (Hooper) 1626. — Samen von Omphalea megacarpa (diandra) Omphalea triandra u. Garcia nutans (Cash) 1626. — Alkoholöslichkeit von Podophyllumharz (Taylor) 1696. — Beschlagen der Ichthyolkapseln (Schweissinger) 1697. — Eigentümlichkeit der Burowschen Lsg. (Candussio) 1892. — Lysol- u. Carboltabletten (Seel) 1892. — Eisenarsenat (Power u. Rogerson) 1892. — Eisenhutpräparate (Perrot u. Goris) 1951. — Verfälschtes Acet-p-aminosalol (Zernik) 1951. — Torfwatte (Royer) 1951. — Jod- u. Bromglidinetabletten (Dittrich) 2030. — Lithiumcitrat (Alcock) 2030.

X. Agrikulturchemie.

Rauchbeschädigte Pflanzen (Sorauer) 628. — Zus. des Drainagewassers und Vergleich von Temp., Verdampfung und Regenfall (Norton) 1059. — Agrikulturchemie (Zielstorff) 1461. — Schwefelhaltige Teerprodd. aus Getreidekörnern (Meyer) 1958*.

Ammoniaklösl. Phosphorsäure des Bodens (Frapa) 92. — Schmelzhüttenrauch. Arsen in der dem Schmelzhüttenrauch ausgesetzten Vegetation (Swain u. Harkins) 628. — Wasserabgabe von gelagerter Erde (v. Seelhorst) 632. — Bodenkunde (Atterberg) 1197. — Böden des nördlichen Teiles des großen Ebenengebietes. Stickstoff u. Humus (Alway u. Trumbull) 1197. — Organische Substanz des Bodens u. osmotischer Druck desselben (König, Hasenbäumer und Grossmann) 1198. — Nitrifikation bei sauren Böden (Hall, Miller u. Gimingham) 1284. — Bakterien als Ursachen der Oxydation des amorphen Kohlenstoffs (Potter) 1284. 1785. — Beweglichkeit des Leucitkaliums im Erdboden (Bernardini) 1285. — Isolierung von Picolincarbonsäure aus Böden (Schreiner u. Shorey) 1461. — Der weiße Senf in seiner Beziehung zur Stickstoffassimilation (Lemmermann u. Blanck) 1462. — Denitrifikation (Cingolani) 1626. — Abscheidung von Dioxystearinsäure aus Böden (Schreiner u. Shorey) 2030.

Befruchtende Wrkg. des Schnees (Shutt) 436. — Düngungsverss. mit Kalksalpeter zu Tabak u. zu Tomaten (Stutzer) 436. — Zweijährige Wiesendüngungsverss. (Hotter) 436. — Zus. von chilenischen Caliches (Dafert) 630. — Düngungsverss. mit Stickstoffkalk für Kartoffeln (Stutzer) 632.

Nitrifizierung u. Salpeteranlage (Müntz u. Lainé) 817. — Absorption des Kalkstickstoffs im Ackerboden (Kappen) 818. — Düngungsverss. (Hanamann) 818. — Düngewrkg. der schwerlöslichen Phosphate (Söderbaum) 819. — Nitrifikation des Calciumcyanamids (Sante de Grazia) 1060. — Ergebnisse einiger Versuchsfelder (Van Deventer) 1060. — Einfluß der Düngungen auf die Zus. der Maissamen (Nazari) 1060. — Düngungsverss. des Biolog.-Landw. Inst. Amani (Lommel) 1060. 1462. — Verunreinigungen des Chilesalpeters u. wenig raffinierter Salpeter (Sante de Grazia) 1199. — Ammoniakal. Gärung des Cyanamids (Ulpiani) 1627. — Wrkg. des Gipses in der Landwirtschaft (Soave) 1627. — Stickstoffdünger, Calciumcyanamid etc. (Nazari) 1785. — Phosphorsäure mit verschiedener Citronensäurelöslichkeit als Wiesendüngung (Svoboda) 1893. — Ammoniakfrage (Ehrenberg) 1893.

Vegetationsverss. mit gefälltem Calciumphosphat (Söderbaum) 92. — Nährstoffverbrauch der Rübe (Andrlik u. Urban) 436. 1952. — Krankheiten u. Feinde der Zuckerrübe etc. (Uzel) 437. 1061. — Abblatten der Zuckerrüben (Strohmer, Briem u. Fallada) 437. — Wasserverbrauch von Lupinen, Rüben etc. auf Lehmboden (v. Seelhorst) 631. — Einfl. d. Düngung etc. auf Squarehead-Winterweizen (Ohlmer) 631. — Weiße u. blaue Sumpfkartoffel (Bohutinský-Křiževci) 819. — Bastardierungen zwischen Zuckerrüben u. Futterrüben (Briem) 819. —

Digitized by Google

Calciumcarbid als Vertilgungsmittel der Wühlmäuse (Kühl) 1786. — Einfluß des verschieden hohen Wassergehaltes des Bodens in den einzelnen Vegetationsstadien auf die Entw. der Sommerweizenpflanze (Preul) 1893. — Die durch Hafer in den einzelnen Vegetationsperioden bewirkte Aufnahme u. Abgabe von Nährstoffen (Seidler u. Stutzer) 1951. — Einfluß der Ernährungsverhältnisse auf den Verlauf der Nährstoffaufnahme etc. der Pflanze (Wagner) 1952.

Nährwrkg. der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen N-Verbb. (Müller) 682. — V. von Ricinus in Erdnußpreßrückständen (Schmidt) 692. — Einfluß der nichteiweißartigen Stickstoffverbb. der Futtermittel auf die Milchproduktion (Morgen, Beger, Westhausser) 819. — Stroh u. Strohabfälle für Fütterungszwecke (Bauriedl u. Fallada) 820. — Energie des roten Kleeheues (Armsby u. Fries) 820. — Melassefutter aus Rübensamenstroh nach dem Rosamschen Verf. (Fallada) 820. — Süditalienisches Heu (Scurti u. de Plato) 1462. — Kleberfutter (Gudeman) 1786. — Melassefutter (v. Czadek) 1953.

Einfl. des Futterfettes auf das Körperfett bei Schweinen (König u. Schluckebier) 437. — Schweinefütterungsvers. mit Magermilch etc. (Klein) 821. 2031. — Verdaulichkeit der Stachelbirne bei Rindvieh (Hare) 1285. — Verbrauch von Proteinstoffen zur Produktion von Kuhmilch (v. Marszalkowicz) 1463. — Einfluß der Ernährung auf die Milchsekretion des Rindes (Buschmann) 1628. — Milchsekretion des Schweines (Ostertag u. Zuntz) 1629. — Die von Ziegen u. Milchschafen erzeugte Menge Milchfett (Morgen) 1894. — Verdaulichkeit von Riesel- u. Wiesenheu (Friedlaender) 1894.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Beziehungen zwischen Zus., Krystallform, Härte u. Dichte (Pöschl) 971. — Entstehung der Mineralien (Boeke) 1286.

Krystallographie. Regelmäßige Verwachsungen (Barker) 343. — Piezopleochroismus an den Silberhaloiden (Cornu) 344. — Bldg. u. Zers. der Krystalle (Andrejew) 633.

Mineralien. Mineralog. Zus. von künstlichen Magnesitsteinen (Cornu) 191. — Schwerspat im plastischen Ton von Suresnes (Termier) 191. — Opt. Konstanten von Mineralien (Duparc u. Pearce) 191. — Dispersion d. Steinsalzes u. Sylvins im Ultrarot (Paschen) 191. 1286; (Rubens) 723. — V. v. Herderit (Bücking) 192. — Gegenseitiges Verhältnis zwischen Quarz u. Tridymit (Quensel) 192. — Parisit u. Malakon (Tschernik) 192. — Monazitsandprobe aus Nordamerika (Tschernik) 193. — Äschynit (Tschernik) 193. — Magnetit, Knopit, Polimignit (Tschernik) 193. — Delorenzit (Zambonini) 344. — Krystallisierter Chromit aus Südserbien (Lazerevic) 344. — Kupferglanzpseudomorphose (Stefanović) 344. — Benitoit u. Carlosit (Londerback) 345. — Morinit (Carnot u. Lacroix) 345. — Thalenit u. Edingtonit (Sjögren) 345. — Hulsit, Paigeit (Knopf u. Schaller) 345. — V. von Gedrit in Canada (Evans u. Bancroft) 346. — Tellur aus den Minen v. Balia (Cesàro) 537. — Tungstit u. Meymacit (Walker) 537. — Glimmer der Paragonitgruppe (Barbier) 538. — Chlorophyllit von Vizézy (Barbier) 538. — Mineral in den turmalinführenden Gesteinen von Madagaskar (Lacroix) 538. 1533. — Ilvait (Prescott) 633. — Idokrasvorkommen aus dem Susatale (Zambonini) 723. — Analyse des Mikroklins der Pegmatite von Mesvres (Barbier) 821. — Analyse des Phillipsits von Simiouse (Barbier) 821. — Der krystallinische Kalk im Fichtelgebirge 972. — Natürliches Eisenhydroxydul (Hart) 972. — Radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle (Johnsen) 972. — Taramellit (Tacconi) 972. 973. — Augit (Hampel) 973. — Pargasit (Kreutz) 973. — Aktinolith (Hillebrand) 974. — Mineralien der Faröer (Heddle) 1061. — Diamant u. Granat (Sutton) 1061. — Diamant im Muttergestein bei Oakey Creek (David) 1061. — Calciumcarbonat in den Perlen u. Schalen der Perlenauster (Lomas) 1061. — Mineralogie Sardiniens. Krystalle von Idokras von Sarrabus u. Iglesiente (Pelloux) 1061. — V. von Tantalit u. Gadolinit in Westaustralien

Digitized by Google

(Maitland) 1062. — Gibbsit u. Manganerz (Fermor) 1062. — Seltene Mineralien von Renfrewshire (Houston) 1062. — Granit von Port Victor (Gartrell) 1063. — Naegit (Wada) 1063. — Einfluß des Feinpulverns auf den Wasser- u. Eisenoxydulgehalt der Mineralien u. Gesteine (Hillebrand) 1199. — Synthetische Studien (Schleimer) 1200. — Isomorphismus der Calcium- u. Mangandisilicate (Ginsberg) 1201. — Monoklinischer, mit dem Orthoklas isomorpher Kalifeldspat (Barbier u. Prost) 1202. — Zeolithe aus Basaltgesteinen (Manasse) 1202. — Manganfayalit (Kišpatić) 1203. — Verwachsung des Graphits mit Disthen (Weyberg) 1286. — Natriumchromisilicate (Weyberg) 1286. — Lithium in radioaktiven Mineralien (Hartley) 1286. 1533. — Krystallisiertes Roheisen von Teschen (Cornu) 1463. — Neue krystallinische Modifikation des Eises (Wallerant) 1463. — Umkehrbare Umwandlung des Kryoliths (Cornu) 1464. — Krystallisation des KJ auf dem Glimmer (Wulff) 1464. — Christianit (Gonnard) 1534. — Stephanitkrystalle (Ford) 1534. — Aloisiit (Colomba) 1534. — Dioptas v. Mindouli (Lacroix) 1534. — Quarz, Chalcedon u. Opal (Leitmeier) 1629. — He und Radioaktivität in seltenen u. gewöhnlichen Mineralien (Strutt) 1629. — Kuttenberger Serpentinmineralien (Bukovský) 1630. — Krőhnkit, Natrochalcit etc. (Palache u. Warren) 1630. — Kaersutit (Washington) 1745. — Eisenglanz (Schmidt) 2031. — Fällungen der gemengten Gels von Tonerde u. Kieselsäure u. Beziehungen zu Allophan, Halloysit u. Montmorillonit (Stremme) 2032. — Erstarrungskurven einiger Silicatschmelzen (Dittler) 2032. — Orthoklaszwillinge (Ford u. Tillotson) 2033. — Wasser im Tremolit u. anderen Mineralien (Allen u. Clement) 2033.

Geologische Chemie.

Mechanik der glutigen Intrusion (Daly) 634. — Äolischer Ursprung der Mineralien auf dem Meeresboden (Thoulet) 821. — Radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken. Zusammenhang von Erdwärme u. Radiumwärme (Precht) 822.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Witheritmine von Settlingstone (Lespineux) 194. — Proustit u. Argentit (Van Horn) 346. — Kalifeldspat (Barbier) 346. — Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz (Kolbeck u. Henglein) 347. — Vorkommen von Argyrodit (Kolbeck) 346. — Childrenitvorkommen (Kolbeck) 346. — V. von Phenakit (Kolbeck u. Henglein) 347. 1466. — Orthoklase u. Mikrokline (Barbier) 634. — V. von Brom u. Jod in den Kalisalzlagerstätten (Boeke) 723. 1464. — Entstehung der Kalisalzlagerstätten (Erdmann) 723. — Euklas im Granit (Bücking) 724. — Erzlagerstätten (Winchell) 974. — Zus. der Schneeberger Lagerstätten (Granigg) 974. — Flußspatgänge der Oberpfalz (Priehäußer) 974. — Gesteine u. Manganerzlagerstätten in Indien (Fermor) 1068. — Diamantführende u. verwandte Trichter u. Spalten des östlichen Teiles von Griqualand West (Du Toit) 1063. — Kalkspat im Staate New-York (Newland) 1203. — Skolezit von Suderö (Görgey) 1286. — Alluviale Kalklager in den Mooren Preußens (Heß von Wichdorff) 1465. — V. von Brookit in Trümern des Freiberger Gneises (Kolbeck) 1465. — Alunit von Réalmont (Termier) 1535. — Autunit (Lacroix) 1535. — Bergmännische Orientierungsmessungen zur Best. von Magneterzlagern (Mardan) 1755*.

Gesteine. Geologie von Dunedin (Marshall) 194. — Geologie der Nephrite im südl. Ligurien (Kalkowsky) 347. — Kaolinbildung (Rösler) 347. — Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg (Zirkel) 724. — Alkaligranit im östlichen Korsika (Termier u. Deprat) 822. — B. des Jadeits u. Natronmineralienprovinzen in den krystallinen Schiefern (Ktenas) 822. — Eruptivgesteine von der Insel Neupommern (Lehmann) 975. — Zers. von Dolomit (Knight) 975. — Zeolith von Montresta (Pelacani) 1064. — Neue Nephelinbasaltader im Vicentinischen (Maddalena) 1064. — Kieselsäure als Bestandteil der Eruptivgesteine (Johns) 1065. — Verwitterung u. Kaolinbildung Hallescher Quarzporphyre (Selle) 1203. — Zers. der Feldspäte (Cushman u. Hubbard) 1204. — Tempp., bei welchen das W. der Chlorite u. Biotite entweicht (Dalmer) 1205. — Kaolinbildung (Hähnel) 1466. — Zeolithe des Basalts von Montresta (Deprat) 1535. — Mangan- u. Eisenmineralien von Broşteni (Buţureanu) 1535. — Cordierit im Puy le Dôme (Gonnard) 1535. — Eruptivgestein Calimani-Pietrele Roşii-Lucaci (Buţureanu) 1536. — Apatitminette (Ransome) 1630. — Radioaktivität der Gesteine in der Gegend der Zufahrtslinien zum Simplon (Gallo) 1631. — Pallisadendiabas (Le-

Digitized by Google

wis) 2083. — Radioaktives aus dem Fichtelgebirge (Schmidt) 2084.

Organogene. Opt.-akt. Bestandteile des Erdöles (Marcusson) 92. — Opt. Eigenschaften der ramaninschen Naphtha (Rakusin) 634. — Montanwachs (Marcusson) 724. — Radiumgehalt der Meeressedimente (Joly) 623. — Entstehung des Erdöles (Engler) 976. — Rk. des Petroleums (Molinari u. Fenaroli) 2084.

Wässer, Quellen. Radioaktivität der Wässer des Lerez (Muñoz del Castillo) 93. — Ursprung der grünen Nuancen der natürlichen Wässer (Spring) 93. — Temp. d. Mineralwässer d. Ostpyrenäen (Mengel) 194. — Irrtümer bei Verss. mit Fluorescein (Dienert) 194. — Radioaktivität der Mineralquellen Tirols (Bamberger) 538. — Gehalt des Meeres an gelösten organ. Kohlenstoffverbb. (Henze) 539. — Radioaktivität der Quellen von Ax (Garrigou) 634. — Biol. Unters. des Rheins auf der Strecke Basel-Mainz (Lauterborn) 978; Mainz bis unterhalb Koblenz (Marsson) 979. — Eis u. seine Naturgeschichte (Buchanan) 1065. — Thermalquellen (de Launay) 1205. — Radioaktivität einiger kropfbildender Quellen (Répin) 1287. 2035. — Elektroskop. Best. von Ra in Tuffablagerungen (Schlundt) 1746. — Erforschung der Mineralquellen (Delkeskamp) 2035.

Luft u. Gase. Täglicher Gang des Potentialgefälles (Smirnow) 94. — Radium-Emanation in der Atmosphäre nahe der Erdoberfläche (Eve) 1631; (Satterly) 1631. — Messung der Potentialgradienten der atmosphär. Elektrizität etc. (Wilson) 1746. — Best. der Radium-Emanation in der Atmosphäre (Ashman) 1979.

Meteorite. V. von graphitischem Eisen in einem Meteoriten (Tassin) 1205.

Vulkanische Prodd., Lava, Asche. Fumarolenmineralien des Ätna u. Vesuvs u. Borsäuregehalt der Fumarolen des Vesuvs (Lacroix) 979. 1466. — Lava vom Ausbruch des Ätna (Lacroix) 979. — Ursprung der Borsäure in den Soffionen von Toskana (Nasini) 1065. — Zus. der Eruptionsprodd. des Vesuvs (Paris) 1287. — Vulkan Lasiale etc. (Rosati) 1536. — Ursprung der Borsäure u. borsäurehaltigen Soffionen von Toskana (d'Achiardi) 1536.

XII. Analytische Chemie.

Analyt. Chemie (Medicus) 1536; (Huybrechts) 1746.

Platinmetalle in Chemikalien (Rose) 1205. — Bedeutung der Hygroskopie für die allgemeine Analyse (Reichard) 1267. — Platin in sogen. reinem Borax (Bryant) 1629.

Allgem. Verfahren.

Auswaschen von voluminösen Ndd. (Wefers-Bettink) 95.

Best. des Feuchtigkeitsgehalts von Luft u. Gasen unter dem Eispunkt (Heinel) 123*. — V. von Cu im Filtrierpapier (Elborne u. Warren) 194. — Mechanismus des Filtrierens (Hatschek) 438. — Qualitative Zentrifugalanalyse (Jansen) 823. — Analyt. Kunstgriffe (Müller) 1205.

Apparate.

Hg-Kathode für elektrolyt. Zwecke (Stübling) 1. — Präzisionssaugvorrichtung für Meßpipetten (Wolthe) 1. — Tauchelektrode (Pleissner) 94. — Verdünnungsapp. für Rahm (Wendler) 195. — App. zur Gasanalyse (Ross u. Leather) 195. — Käsewage (Herz) 260. — Probenehmen bei der Best. des Fettgehaltes von Rahm etc. (Funke & Co.) 868*. — Empfindlichkeit von elektrolyt. Anzeigern (Jégou) 438. — Gasuntersuchungsapp. (Schatz) 558*. — App. zur Best. des spez. Gew. von Portlandzement (Philosophoff) 539. — Dampfmesser (Sliwka) 634. — Autolysator, ein App. zur automat. Best. von CO_2 (Keane u. Burrows) 635; (Strache) 635. — App. zur Best. des Kohlenstoffs im Eisen (Widemann) 724. — App. zur Extraktion von Gerbmaterialien für die Analyse (Sheard) 725. — Pyri-Luftüberschußmesser 823. — Flasche für Fettbest. (Dubois) 824. — Erzeugung farbiger Flammen (Goldschmidt) 824. Best. von S in Gußeisen u. Stahl (Raymond) 824. — Wasserbest. in Fetten, Ölen u. deren Fettsäuren (Stiepel) 825. — Genauigkeit der käuflichen maßanalyt. Meßgeräte (Schloesser) 979. — Destillierapp. mit Luftkühlung für Stick-

Digitized by Google

stoffbestst. (Schmidt) 1122. — App. zur quant. Verflüchtigung von Ammoniak (Kober) 1122. — Kombinierte Untersuchungsapp. (Frings jun.) 1122. — App. zur technischen Gasanalyse 1288. — Schnellviscosimeter (Schulz) 1288. — Volumetrische Gasbest. bei erhöhter Temp. (de Saporta) 1377. — Prüfung maßanalyt. Meßgeräte (Schloesser) 1586. Apparatur zur Kryoskopie des Harns (Rupp) 1536. — Alkoholgehalt niedrig prozentiger Alkoholdestillate mit dem Ärometer (Frings jun.) 1541. — Butterwasserkontrollwage (Funke & Co) 1632. — Albuminimeter (Walbum) 1632. — App. zur Best. des Wassergehaltes in Butter u. Margarine (Wingler u. von Sury) 1633. — Milchmeßautomat (Wendler) 1697. — Volumetr. Stickstoffbest. (v. Cordier) 1747. — App. zur Best. von C im Fe (Grzeschik) 1797.

Optische Analysen.

Colorimetrische Methoden (Bratkowski) 95. — Physikalische Farbenanalyse (Kallab) 1123. — Optische Best. der relativen Härte der Strukturelemente von Legierungen (Zigler) 1378. — Analyse organ. Gemische mit Hilfe des Refraktometers (Sundwik) 1467; (Beythien) 1537. — Spektroskopische Verss. mit kleinen Flüssigkeitsmengen (Donau) 2085.

Elementaranalyse.

Elementaranalyse (Carrasco u. Belloni) 95. 1206. — Best. des N nach Dumas (Leemann) 195. — Organ. Elementaranalyse (Zehenter) 685. — Gleichzeitige Best. des N mit C u. H etc. in organ. Verbb. (Dennstedt u. Hassler) 1467. — Schwefelbest. nach Carius (Rupp) 1468.

Heizwertbestimmungen.

Zus. von Steinkohlen (Klimont) 95. — Best. der Verbrennungswärme von Steinkohlen (Parr) 489; (Constam) 902. — Steinkohlen (Baert) 980. — Heizwertbest. brennbarer Gase (Michel) 1840*. — Best. des Heizwertes von Gasen (Schönberger) 1960.

Gasanalyse.

Volumetr. Best. von CO_2 etc. der atmosphärischen Luft (Henriet u. Bonyssy) 196. — Analyse des Sumpfgases. Dissosiation mehrerer KW-stoffe im Grisoumeter (Gréhant) 261. — Techn. Gasanalyse (Pfeifer) 686. — Gasmessung und Gasanalyse (Alexander) 980. — Analyse von Gasgemischen auf elektr. Wege (Koepsel) 1289. — Gasanalyse (Wuite) 1633. — Rauchgasanalysen (Reinhardt) 1697; (Voigt, Schmitz u. Binder) 1829.

Bodenanalyse.

Best. der Acidität von Böden (Van Schermbeek) 196; (Tacke u. Süchting) 980. — Abscheidung von Ton bei der Humusbest. (Mooers u. Hampton) 196. — Best. von Pflanzennährstoffen in Böden (Shutt u. Charron) 725. — Best. des kohlensauren Kalkes im Boden (Votruba) 1065. — Humussäuren (Van Schermbeck) 1468.

Futtermittelanalyse.

Unters. der Futtermittel auf ihren Gehalt an verdaulichem Eiweiß (Kellner) 825. — Fettbest. in Futtermitteln (Schulze, Schlicht u. Bialon) 825. — Best. des Zuckers in Melassefuttermitteln durch Polarisation (Herles) 980.

Wasseranalyse.

Best. der gebundenen Kohlensäure in W. (Noll) 439. — Biologische Beurteilung des W. (Romijn) 439. — Analyse der Mineralquellen (Vaubel) 540; (Roloff) 540. — Nesslerisierung von Kjeldahldigestaten bei der Abwässeranalyse (Adams u. Kimball) 725. — Inkubationsproben (Clark u. Adams) 826. — Beurteilung des W. in hygienischer Beziehung (Proskauer) 1378. — Biologische Beurteilung von W. nach Flora u. Fauna (Romijn) 1537. — Sauerstoffzehrung bei der Wasser- u. Abwasserunters. (Brezina) 1829. — Vergleichende Härtebestst. im W. (Klut) 1958.

Elektroanalyse.

Elektrolysen bei direktem Anschluß an eine Gleichstromlichtanlage (Weidmann) 1289.

Physik.-chem. Analyse.

Thermische Analyse (Parravano) 1206. — Benutzung metallischer Ndd. in der Metallographie (Giolitti) 1537.

Maßanalyse.

Einw. der Konzentrationen auf chem. Rkk. (Wachsmuth) 725.

Indicatoren. Metanilgelb als selektiver

Digitized by Google

Indicator (Linder) 197. — Theorie der Indicatoren. Rkk. der Phthaleine (Acree u. Slagle) 440. 540. 1128. — Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bei Säurebestst. in Ggw. von schwefliger S. (Pozzi-Escot) 826. — Indicatoren (Stieglitz) 1124. — Farbenumschlag des Phenolphthaleins (Wegscheider) 1206.

Normallösungen. Vergleich der Lagg. von Na_2CO_3 u. Oxalsäure (Tian) 686. — Anwendung organ. SS. u. Säureanhydride als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie u. Acidimetrie (Phelps u. Weed) 902. — Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsentrioxyd u. Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie u. Acidimetrie (Phelps u. Weed) 903. — Normale Natriumhydroxydlagg. (Cowles jr.) 1066.

Mikroskopische Analyse.

Injektionen mit Eiweiß- u. Serumtusche zu mikroskop. Zwecken (Hamburger, de Boer u. Kalverkamp) 441. — Celloidinentkalkungs- u. Entkieselungsmethode (Bödecker) 441. — Celloidineinbettung (Neumayer) 442. — Celloidinserien (Dantschakow) 442. — Doppelte Einbettung in Celloidin u. Paraffin (Breckner) 442. — Mikrochem. Analyse. Gruppe der sauren Sulfide (As, Sb, Sn) (Schoorl) 726. — Metachromatische Färbung bei gewissen basischen Farbstoffen (Hansen) 1289. — Vitale u. spez. Nervenfärbung (Fischel) 1289. — Mikrochem. Studien (Bolland) 2036.

Analyse von Mineralien.

Analyse eines Cu, Bi etc. enthaltenden Minerals (Chwala u. Macri) 261. — Zers. von anorgan. Prodd. etc. mit Natriumperoxyd und Metallsulfiden (Walton u. Scholz) 541. — Feinheitsprobe bei Telluriderzen (Borrowman) 726. — Qualitative Analyse (Pollard) 1786.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der chem. Analyse (Donath) 826.

Metalloide.

Schwefel. Rkk. der Pentathionsäure in wss. Lsg. (Valeton) 96. — Best. des Gesamtschwefels im Harn (Konschegg) 848. — Best. des S im Eisen u. Stahl (Orthey) 903. — Best. der schwefligen S. in Nahrungsmitteln, besonders in Gelatine (Padé) 904. — Analyse einer Lsg. eines Gemisches von Sulfiden, Sulfhydraten, Polysulfiden u. Thiosulfaten (Dhuique-Mayer) 1124. — Schwefelbest. in Kohlen (Komarowsky) 1206. — Best. des neutralen Schwefels im Harn (Hess) 1290. — Best. des Schwefels in sulfidhaltigen Mineralien (Hassreidter) 1290. — Verhalten von Thiosulfat zu Permanganat in alkal. Lsg. (Kiliani) 1683. — Best. des S in Eisensorten (Szász) 1786.

Chlor. Volumetr. Best. von Chloraten (Knecht) 96. — Best. der Halogene in organ. Cl-Br-Verbb. (Baubigny) 197. — Best. von Chlorit und Hypochlorit in Chloraten (Carlson u. Gelhaar) 443. — Verunreinigung der Handelschlorate (Gartenmeister) 827. — Best. des Halogens im Quecksilberchlorid u. -bromid (Kohn) 1125.

Jod. Trennung von Cl, Br u. J mit H_2O_2 in saurer Lsg. (Jannasch) 848.

Stickstoff. Best. von N. N-Faktor für Casein (Richmond) 96. — Best. von Triazo-N (Richmond) 96. — Grenzen der Cu-Zn-Methode bei der Best. von Nitraten (Purvis u. Courtauld) 97. — Kjeldahl-Methode zur quantitativen Best. des N (Hepburn) 905. — Elektrolyt. Best. von Salpetersäure (Shinn) 1537. — Best. der HNO_3 im W. u. Abwasser (Klut) 1953.

Phosphor. Best. des P im Phosphorzinn (Gemmell u. Archbutt) 97; des P in Phosphorölen (Wörner) 97. — Analyse der Phosphate etc. (Caron u. Raquet) 197. — Quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Cl-CCl_4-Strom (Jannasch u. Jilke) 848. — Colorimetrische Phosphorbest. im Stahl (Misson) 448. — Titrimetrische Best. des wasserlösl. P_2O_5 in Superphosphaten (Moeller) 444. — Best. der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln (Wörner) 541. — Phosphorsäurebest. (v. Lorenz) 636. — Phosphorsäuretitration in Superphosphatlagg. (Schucht) 726; (Kohn) 726. — Phosphorsäurebest. (Fallada) 827. — Best. von P im Harn (Ferraro) 981. — Nitromolybdatmethode zum Nachw. des P in Geweben (Nasmith u. Fidlar) 1207. — Best. der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure (Christensen) 1379. — Best. der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat (Raben) 1379. — Phosphorsäurebest. mit Pemberton (Lagers) 1379. — Qualitative Best. von Phosphorsäure in Gesteinen etc. (Lidow) 1468.

Arsen. Best. von As nach Gutzeit (Sanger u. Black) 197. — Nachweis von As im

Digitized by Google

Harn (Salkowski) 444. — Best. von As in Eisenerzen (Guedrasch) 444. — Jodometr. Best. von As u. Sb in Ggw. von Cu (Heath) 636. — Ggw. von Spuren As in verschiedenen Stoffen (Nieuwland) 636. — Oxydationen mittels Kupferoxydul in stark alkal. Lsgg. (Ehrenfeld) 981. 2036. — Mikrochem. Rkk. von Arsen (Denigès) 1633. 1953.

Antimon. Titrimetr. Best. des Sb (Kolb u. Fornhals) 140. — Elektroanalytische Best. des Sb (Cohen) 1125. — Elektrolytische Trennung von Antimon u. Zinn unter Anwendung eines Diaphragmas (Sand) 1380. — Sauerstoffhaltige Antimon- u. Bleiverbb. (Jacobsohn) 1634.

Kohlenstoff. Best. von C im Stahl etc. (Johnson) 199. — Graphit (Browne) 1066. — Direkte Verbrennung von Stahl zwecks Best. von Kohlenstoff u. Schwefel (Isham u. Aumer) 1207.

Bor. Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe des Curcumapapieres (Lavalle) 982. — Best. von Borsäure, Salicylsäure u. Benzoesäure in Nahrungs- u. Genußmitteln (v. Genersich) 1127.

Metalle.

Qual. u. quant. Trennung der Metallbasen (Pozzi-Escot) 1125.

Metallanalyse (Brunck) 445. — Trennung von Sn, As u. Sb (Dinam) 1207. — Unters. von Bronzen, Messing u. ähnl. Legierungen (Schürmann u. Arnold) 1290.

Kalium. Best. des K in Silicaten (Autenrieth) 1125. — Anwend. der Kobaltinitritmethode zur Best. des Kaliums in Böden (Drushel) 1126. 1538.

Natrium. Oxydierende Wrkg. von Natriumperoxyd u. sein Gebrauch bei der qual. Analyse (Calhane) 198. — Natriumperoxyd bei quant. Prozessen (Parr) 198. — Handelsanalyse von Na_2SO_4 (Woy) 726.

Lithium. Trennung des Lithiumchlorids von Chloriden anderer Alkalien u. von Bariumchlorid (Kahlenberg u. Krauskopf) 982.

Thallium. Trennung von Tl u. Ag (Spencer u. Le Pla) 198. — Rk. der Thallosalze (Ephraim) 637. — Elektrolyt. Best. des Thalliums (Gallo u. Cenni) 1684.

Ammonium. Ammoniumsulfat (Lloyd) 1538.

Calcium. Maßanalyt. Best. der Erdalkalisalze durch Kaliumstearat u. Phenolphthaleine (Blacher u. Jacoby) 726. — Best. des Ätzkalks (Pöpel) 1538. — Maßanalyt. Best. der alkal. Erden in Düngemitteln u. Boden (Foerster) 1894. — Best. des Ätzkalks (Nowicki) 2036.

Barium. Best. geringer Mengen von Ba in Gesteinen (Langley) 2037.

Magnesium. Mitreißen von l. Körpern durch gewisse Ndd. (Frion) 98. — Trennung des Mg von den Alkalien durch alkoh. $(NH_4)_2CO_3$ (Gooch u. Eddy) 541.

Cer. Best. des Cers in Ggw. anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanid (Browning u. Palmer) 905.

Chrom. Best. von Cr als Silberchromat (Gooch u. Weed) 905. — Qual. Best. des Chroms (Pozzi-Escot) 1380. — Jodometr. Best. von Chrom- u. Vanadinsäuren nebeneinander (Edgar) 2037.

Eisen. Best. von Fe durch $KMnO_4$ nach Reduktion mit Titansesquisulfat (Newton) 261. — Volumetr. Best. von Fe u. Cr mit Titansesquichlorid (Jatar) 727. — Chem. reines Eisenoxyd als Urtitersubstanz für die Eisenbest. in salzsaurer Lsg. (Brandt) 1066. — Verlust an Kohlenstoff während der Lsg. von Stahl in Kalium-Kupferchlorid (Moore u. Bain) 1126. — Einfluß der Ggw. von Cu auf die Titration von Eisenlsgg. (Schröder) 1291. — Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Ebler) 1634. — Aufschließung von Eisenlegierungen, besonders von Ferrosilicium (Nicolardot) 1788.

Zink. Volumetr. Best. von Zn (Stone) 349.

Mangan. Nachw. von Mn u. Cr nebeneinander (Karlslake) 349. — Mangan best. nach dem Persulfatverf. in Stahl- u. Roheisensorten (Wdowiszewski) 828. — Best. des Mn in Eisen- u. Manganerzen (Orthey) 1468.

Kobalt u. Nickel. Best. von Ni u. Co (Pozzi-Escot) 98. 99. 687. 728. 985. 1880. — Gleichzeitiger Nachweis von Ni u. Co (Grossmann u. Heilborn) 199. 1208. — Best. des Ni im Nickelstahl u. Chromnickelstahl mit Dimethylglyoxim (Wdowiszewski) 445. — Best. von Ni u. Cr im Stahl (Campbell u. Arthur) 988. — Ammoniummolybdat als Reagens auf Nickel (Grossmann u. Schück) 1208. — Best. des Ni im Nickelstahl (Iwanicki) 1746. — Molybdate von Ni und Co (Pozzi-Escot) 2037.

Blei. Blei in Weinstein, Wein und Citronensäure (Tatlock u. Thomson) 100. — Genauigkeit von colorimetr. Pb-Bestst. (Woudstra) 199. — Best. von Pb in Pb-Sn-Legierungen (Holzmann) 200. — Best. von Pb in Legierungen (Elborne und Warren) 687. — Mennige,

Digitized by Google

Unters. u. Wertbest. (Beck) 828. 1292. — Anal. Best. von Bleisulfiden (Jacobsohn) 1291. — Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (Bollenbach) 1635.

Quecksilber. Acidimetr. Best. beider Hg-Komponenten in Hydrargyrum Oxycyanatum (Rupp) 849. — Best. von Hg-Salzen in wss. Lsg. (Liversedge) 849. — Unguentum Hydrargyri cinereum (Rupp u. Lehmann) 985. — Toxikolog. Nachw. des Quecksilbers (Lombardo) 1788.

Silber. Trennung von AgCl und AgJ (Baubigny) 200. — Volumetr. Best. von Ag (Lang u. Woodhouse) 541.

Kupfer. Entfernung von Cu aus zuckerhaltigen Fll. (Wefers-Bettink) 100. — Schnelle Analyse der Bäder für Galvanoplastik (Pannain) 100. — Volumetr. Best. von Cu (Jamieson, Levy u. Wells) 200. — Nachw. von Kupfer und Eisen (Delépine) 261. — Volhardsche Kupfertitration (Theodor) 1291. — Kupfertitration nach Volhard (Kuhn) 1830.

Wismut. Elektrolytische Best. des Wi (Peset) 728. — Volumetr. Wismutbest. (Balavoine) 1635.

Wolfram. Best. u. Trennung der Wolframsäure (Bourion) 201. — Trennung der Kieselsäure von Wolframsäureanhydrid (Defacqz) 445. 1380. — Best. von Wo, Cr, Ni, Mo u. Vd im Stahl (Svensson) 727; von Wo u. Cr im Stahl (Hinrichsen u. Wolter) 728; von Wolfram in Stahl bei Ggw. von Cr (v. Knorre) 829. — Trennung der Wolframsäure von Kieselsäure (Nicolardot) 2037.

Titan. Volumetr. Best. von Ti (Gallo) 829.

Vanadin. Stannometr. Best. der Alkalivanadate (Warynski und Mdivani) 202. 445. — Best. von Vanadin- u. Molybdänsäure nebeneinander (Edgar) 261. — Gleichzeitige volumetr. Best. von Fe u. Vd (Warynski u. Mdivani) 445. — Best. von Fe und Vd nebeneinander (Edgar) 905. — Best. von Vd, Mo, Cr u. Ni im Stahl (Blair) 1292. — Best. von Vd im Eisen u. Stahl (Campbell u. Woodhams) 1292.

Zinn. Metazinnsäure (Heermann) 1469.

Gold. Goldchloridchlornatrium (Coblentz u. May) 1126.

Anorgan. techn. Produkte.

Best. der Tonsubstanz (Bollenbach) 638. — Kontrollanalysen mit Öl vermengter Exportkonzentrate (Stören) 1698. — Portlandzementunters. (Reibling u. Salinger) 2038.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Rk. von Pettenkofer (Guerin) 641.

Zerstörung organischer Stoffe (Kerbosch) 1469. — Wasserbestimmungsverf. mit Hilfe d. Dest. (Hoffmann) 1538; (Schwalbe) 2038. — Best. der Verseifungszahl (Rusting) 544. — Herst. haltbarer alkoh. Kalilauge (Rabe) 544. — Farblose alkoh. Kalilauge (Halla) 1292. — Best. von ungesättigten organ. Verbb. mittels der Wasserstoffzahl (Fokin) 2039. — Quantitative Best. des aktiven Wasserstoffs in organ. Verbb. (Zerewitinow) 445. — Nachw. der Methoxyl- u. Methylimidgruppe (Herzig) 313.

Chloroform. Chloroformprüfung (Stengel) 262.

Alkohole. Gewichtsalkoholometrie (Blondeau) 728. 1588. — Darst. von alkoh. Fll. (Lyons) 728. — Methylalkohol u. seine Verunreinigungen (Friedrichs) 1293. — Best. von Fuselöl u. die Allen-Marquardtsche Methode (Dudley) 1469. — Best. von Alkohol in gegorenen Fll. (Antoni) 1470. — Refraktometr. Best. des A. (Frank-Kamenetzky) 262. — Inosit in tier. Geweben u. Fll. (Rosenberger) 829.

Stickstoffverbb. der Alkyle. Trennung des NH_3 v. den Aminen (Berthe-aume) 262.

Aldehyde u. Ketone. Formoltitration von stark gefärbten Lsgg. (Sörensen u. Jessen-Hansen) 986. — Nachw. von Formaldehyd (v. Fillinger) 1127. — Quant. Best. des Acetons im Harn (Hart) 985. — Colorimetr. Best. von Benzaldehyd in Mandelextrakten (Woodman u. Lyford) 2040.

Säuren. Volumetr. Best. v. Weinsäure in Weinstein etc. (Pozzi-Escot) 101. — Best. der Milchsäure in Organen, tierischen Fll. und wss. Lsgg. (Jerussalem) 1208. 1209. — Handelsanalyse des rohen essigsauren Kalks (Fresenius u. Grünhut) 1470. — Best. von Äpfelsäure in Nahrungsmitteln (Cowles jr.) 1471. — Ameisensäure im Eisessig (Ost u. Klein) 986. — Einw. der nascierenden unterjodigen S. auf die unges. SS. (Bougault) 1954. — Spektralreaktion auf Oleinsäure (Lifschütz) 1128. — Farbenrk. der Ölsäure (Manea) 1702. — Milchsäurebest. (Trummer) 101. — Nachweis von Citronensäure, die bei Wein verwendbar ist (Favrel) 850. — Nachw. freier SS. in organ. Fll. (Repiton) 729. — Best. der Weinsäure in Ggw. von Äpfel- u. Bernsteinsäuren (Gowing-Scopes) 2038.

Digitized by Google

— Benzoesäure (Lehmann) 1380. — Nachw. der Benzoesäure in Butter (Halphen) 1129; (Robin) 2041. — Trennung von Benzoesäure u. Zimtsäure (de Jong) 1293. — Trennung u. Best. von Salicylsäure etc. und Hydrolyse der Ester (Gibbs) 1687. — Rk. der Anthranilsäure (Pawlewski) 639. — Hippursäure (Dehn) 1637. — Gallensäuren (Jolles) 1293.

Derivate der Kohlensäure. Ammoniakdestillation in Ggw. von Mg- und Ca-Salzen (Kober) 1470. — Maßanalyt. Best. des Ferrocyankaliums (Bollenbach) 1636. — Nachweis kleiner Mengen CO in der Luft (Ogier u. Kohn-Abrest) 542. 543. — Analyse v. Ferrocyaniden (Colman) 638.

Harnsäure. Jodometrische Best. der Harnsäure (Repiton) 1129.

Hexamethylentetramin. Best. von Hexamethylentetramin in pharmaz. Mixturen (Puckner u. Hilpert) 1636.

Benzol. Qualitativer u. quantitativer Nachweis von Bzl. in Spiritus (Holde u. Winterfeld) 202.

Phenole u. Phenoläther. Erkennung der zweiwertigen Phenole. Resorcinrk. (Silbermann und Ozorovitz) 1022. — Charakteristische Farbenrkk. durch Natriumhypobromit (Dehn u. Scott) 1688. — Best. der Phenole. Trennung von Salicylsäure (Bougault) 543. 1129. — Best. von Orcin in Orchellaflechten (Watt) 639.

Naphthol. Naphthole (Volcy-Boucher) 1381.

Indol. Indol in Blumen (Weehuizen) 1747.

Pyrimidine. Trennung von Thymin u. Uracil (Johnson) 1043.

Eiweißkörper. Chloraminrk. der Proteine (Cross, Bevan u. Briggs) 639. — Bestimmung des Caseins (Matthaiopoulos) 729. — Anwendung des biolog. Verf. zum Eiweißnachweis im Fettgewebe u. ausgelassenem Fett (Hüne) 906. — Nachweis von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyd (v. Liebermann) 1128. — Unterscheidung des Phosphoproteins von Nucleoprotein etc. (Plimmer u. Scott) 1941.

Kohlenhydrate. Volumetr. Best. von reduzierenden Zuckern (Ling u. Jones) 101. — Zuckerbest. (Jessen-Hansen) 101. — Best. von Sucrose u. Invertzucker in Gemischen (Ling u. Rendle) 102. — Stärkegehalt der Gerste, Proteingehalt u. Korngröße (Wenglein) 263. — Reduktion des Kupferoxyduls bei der Best. des Invertzuckers (Stanĕk) 263. — Farben- u. Spektralrkk. der Zuckerarten mit Naphthoresorcin u. Salzsäure (Tollens u. Rorive) 447. — Hydratwasserbest. in Cellulosematerialien (Schwalbe) 447. — Nachw. von Glucuronsäure im menschlichen Harn (Tollens) 448. — Nachweis der Glucuronsäure mittels Naphthoresorcin, Salzsäure u. Ä. (Tollens) 448. — Zuckerbest. (Bang) 640. — Qualitativer Nachweis der Saccharose (Pozzi-Escot) 729. — Best. des Harnzuckers (Funk) 1130. — Forensischer Nachweis von Stärkemehl mit Hilfe des polar. Lichts (Herman) 1130. — Naphthoresorcin als Reagens auf einige Aldehyd- u. Ketosäuren (Mandel u. Neuberg) 1209. — Normalröhren für polarimetr. Beststs. (Rousset) 1209. — Nachweis der Pentosen mit Orcin u. Salzsäure (Pieraerts) 1209. — Best. des Zuckers in zuckerhaltigen Prodd. u. getrockneten Zuckerrübenschwänzen u. -schnitzeln (Robart) 1210. — Best. reduzierender Zucker (Zerban u. Naquin) 1293. — Nachweis redus. Zuckerarten durch Kondensation mit p-Brombenzhydrazid (Kendall u. Sherman) 1293. — Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie tätigen öster.-ung. öffentl. Chemiker (Strohmer u. Fallada) 1294. — Best. der Trockensubstanz mit dem Refraktometer in fl. Zuckerwaren (Bryan) 1881. — Ahornprodd. (Sy) 1881. 1639. — Einfluß der Mikroorganismen auf die Entzuckerung der Melasse (Kühl) 1471. — Fällung von Lävulose durch Bleiessig (Prinsen-Geerligs) 1538. — Best. des Milchzuckers mittels ammoniakal. Kupferlsg. (Shimidzu) 1539. — Nachw. der Lävulose in Ggw. anderer natürl. Zucker (Pieraerts) 1539. — Zuckerbest. im Saturationsschlamme (Herles) 1539. — Farbrkk. der Kohlenhydrate, beruhend auf der B. von Furfurol. Rkk. mit Indol und Carbazol (Fleig) 1954. — Nachw. von Saccharin u. dgl. in Getränken etc. (Bianchi u. di Nola) 2039. — Unterss. von wss. Zuckerlsgg. nach ihren DD. (Fouquet) 2041. — Auf die D.D. der Lsgg. begründete analyt. Methode (Olizy) 2041. — Dichte des Zuckers (Fouquet) 2042. — Einfluß der Bleiessigklärung bei der Invertzuckerbest. (Schrefeld) 2042.

Alkaloide. Alkaloidbest. (Kippenberger) 206. — Best. von Hydrastin (Puckner) 266. — Rkk. von Hordenin (Denigès) 832. — Thalleiochinrkk. (Vondrasek) 833. — Best. des Morphins, Kodeins etc. im Opium (Franke) 914. — Best. des Hydrastins im Hydrastis-Fluidextrakt (Rusting) 1184. — Alkaloidbest. in der Chinarinde (Cohen) 1212. — Alkaloidbest. in Belladonna- u. Hyoscyamus-

Digitized by Google

extrakten (Rupp u. Zinnius) 1296. — Alkaloidbest. der Tollkirschenwurzel (Pearson u. Roberts) 1384. — Fäulnis menschlicher Organe (Panzer) 1384. — Rkk. des Suprarenin. syntheticum (Krauß) 1472. — Cocabest. (de Jong) 1612. — Fett der Chinarinden (Rammstedt) 1643. — Differentialrk. zwischen α- u. β-Eucain (Candussio) 1749. — Nachweis des Morphins (Reichard) 2044.

Farbstoffe. Oxydation von Indigotin durch $KMnO_4$ (Miller u. Smirnow) 1134.

Gerbstoffe. Gerbstoffanalyse (Procter) 104. — Normalmachen von Hautpulver (Parker u. Hough) 104. — Gerbstoffanalyse; Bericht der Kommission der Deutschen Sektion (Paessler) 450. 1543. — Konservierende Einw. von Borsäurephenol auf chromiertes Hautpulver (Parker u. Hough) 641. — Filtermethode u. Schüttelmethode (Schell) 730. — Best. der Löslichkeitsverhältnisse von Gerbeextrakten (Paessler u. Veit) 1135. — Analyse des Eichenholzextraktes (Jedlicka) 1212. — Internation. Kommission für Gerbstoffanalyse (Procter) 1296. — Lederprüfung (Fahrion) 1296. — Empfindliche Kolloidrk. auf einige Metallsalze (Stiasny) 1296. — Best. der Nichtgerbstoffe (Zeuthen) 1297. — Best. der freien Schwefelsäure im Leder (Paessler u. Arnoldi) 1297. — Best. gel. Hautsubstanz in Weichen u. Äschern (Stiasny) 1298. — Gerbstoffrk. (Stiasny) 1332. — Best. von Tannin (Cavazza) 2045.

Mineral- u. Erdöle. Best. von Mineralöl in Terpentinöl u. Harzessenz (Marcusson) 206. — Naphthensäuren (Schwarz u. Marcusson) 352. — Berücksichtigung des Luftdruckes bei der Prüfung des Handelsbenzine durch Fraktionierung (Kissling) 642. — Mineralschmierölanalyse (Kissling) 1386. — Wertbest. der Leuchterdöle (Kissling) 1135. — Heizwert von Erdölen (Sherman u. Kropff) 2045.

Ätherische Öle und Harze. Bergamottöl (Dowzard) 546. — Verfälschung von flüchtigen Ölen (Pancoast u. Pearson) 450. — Analyse von Terpentinöl (Richardson u. Bowen) 730. — Prüfung von Terpentinöl u. Terpentinöl-Ersatzmitteln (Coste) 731. — Natürliche Salicylate (Pancoast u. Pearson) 1473. — Pfefferminzöl (Heikel) 1385. — Rkk. des Terpins (Isnard) 1385. — Best. von geringen Mengen Terpentinöl in Citronenöl (Chace) 1643. — Analyse von Terpentinöl etc. (Adam) 1749. — Farbenrkk. von äth. Ölen (Reich) 1895. — Nachw. der Verfälschung von venetianischem Terpentin mit gewöhnlichem Terpentin (Walbum) 2045.

Schellackanalyse (Mc Ilhiney) 351. — Farbenrkk. zum Nachweise von Gurjunbalsam in Copaivabalsam (Utz) 1212. —

Best. des Kautschuks als Tetrabromid (Budde) 451. — Flaschenscheiben (Eckhardt) 451. — Rkk. für Elemi (Stoepel) 451. — Analyse der Scammoniumharze (Guigues) 1068. — Mineralbestandteile in Kautschukwaren (Frank u. Marckwald) 1299. — Flammpunkt der Brauerpeche (Schulz) 1386. — Jalapanharz (Cowie) 1700. — Mexikan. Scammoniumharz (Cowie u. Brander) 1701. — Natur- u. Kunstasphalt (Marcusson u. Eickmann) 1701. — Scammoniumharz (Cowie) 1701.

Fette und fette Öle. Fettanalyse und Fettchemie (Fahrion) 204. — Best. der Reichert-Meißlschen Zahl (Brüning) 449. — Acidifikation und Best. von Fettsäuren und Destillatolein (Dubovitz) 545. — Schmelzpunktbestst. (Güth) 1210. Nachw. tier. Fette in Gemischen mit andern tier. Fetten (Polenske) 1472. — Valentasche Probe (Pollard) 1642. — Best. des Unverseifbaren in Ölen und Fetten (Stillwell) 1698. — Einfluß der Muskelarbeit auf die Zuckerausscheidung beim Pankreasdiabetes (Seo) 2028. — Äthylesterzahl (Hanuš u. Štekl) 204. — Unverseifbare Bestandteile d. Cocosbutter, Nachweis in Mischungen mit Butter (Matthes u. Ackermann) 351. — Cocosfett u. Schweinefett (Fendler) 911. — Wassergehalt des Schweineschmalzes und anderer Fette (Fischer u. Schellens) 987. — Einfl. der Konservierungsmittel auf die Reichert-Meißlsche-Zahl der Speisefette (Grimaldi) 987. — Nachw. von Rinderfett in Schweineschmalz (Emery) 1066. — Kakaobutter (Halphen) 1748. — Pfirsichkernöl (Bennett) 205. — Einfluß der Hitze auf die physikal. und chem. Konstanten v. Baumwollsamenöl (Fulmer u. Manchester) 1642. — Farbige Rkk. des Sesamöles mit arom. Aldehyden (Fleig) 1699. — Farbige Rkk. des Sesamöls mit verschiedenen Zuckern (Fleig) 1700. — Walköle (Wittels u. Welwart) 2044.

Butter. Best. des Wassergehalts der Butter (Bengen) 204. — Wiederaufgefrischte Butter (Bömer) 910. — Best. des Wassers in der Butter (Schoonjans) 1132. — Neue Fettbestimmungsmethode in der Butter (Milchwirtschaftliche Zentralstelle für Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow) 1132. — Nachw. synthetischer Farbe in Butter (Cornelison) 1699.

Digitized by Google

Kerzen. Best. des E. des Handelsparaffins (Kissling) 205.
Milch. Milchserum (Burr, Berberich u. Lauterwald) 263. — Schardingersche Reduktionsprobe (Oppenheimer) 265. — Beurteilung von Milchproben auf Verwässerung (Burr u. Berberich) 448. — Chem. Unterscheidung des Labgerinnsels vom Sauermilchgerinnsel (Höft) 544. — Milchprüfung (Doherty) 641. — Milchverfälschungen (Liverseege) 729. — Nachweis von Wasserzusatz zur Milch auf refraktometrischem Wege (Mai u. Rothenfußer) 907. — Zuckerkalkzusatz zu Milch u. Rahm (Baier u. Neumann) 907. — Nachweis von Fermenten unter besonderer Berücksichtigung der Milch (Rothenfußer) 908. — Veränderung des Milchfettes bei der acidbutyrometrischen Best. (Siegfeld) 909. — Rohe u. erhitzte Milch u. Nachw. von H_2O_2 in der Milch (Wilkinson u. Peters) 987. 2043. — Säurebestimmungsmethoden der Milch u. Notwendigkeit ihrer Vereinheitlichung (Morres) 987. — Best. von Fett in eingetrockneter Milch (Mac Lellan) 1132; (Richmond) 1640. — Fettbest. in Rahm (Rusche) 1210. — Rahmproblem (Siegfeld) 1540. 2043. — Best. des Zuckers in der Kuhmilch (Van Driel) 1540. — Nachweis mangelhaft erhitzter Milch mittels der Farbenrkk. (Herholz) 1540. — Best. des Fettgehaltes im Rahm (Grimmer) 1540. 2043. — Best. des Eiweißgehaltes der Milch (Bonnema) 1540. — Ermittlung der Albuminoide in den mit Formaldehyd behandelten Milchproben etc. (Agrestini) 1640. — Beurteilung der Milch mit Hilfe der Gärproben (Löhnis) 1640. — Pasteurisierte Milch (Galvagno) 1698. — Spontane Entrahmung der Milch (Galimard) 1955. — Labwrkg. (Höft) 2043. — Rahmunters. (Hesse) 2043; (Kämnitz) 2044.
Blut. Forensische Unters. von Menschen- u. Tierblut (Löffler u. Uhlenhuth) 202; (Wassermann) 203. — Forensische Unterscheidung von Menschen- u. Tierblut (Neisser u. Sachs) 204; (Schulz u. Marx) 204. — Best. der zirkulierenden Blutmenge beim lebenden Tiere (Zuntz u. Plesch) 545. — Blutgasanalyse (Barcroft) 880. — Biolog. Nachweis von Blut in blutsaugenden Insekten (Uhlenhuth, Weidanz u. Angeloff) 910. — Wertbest. der Katalasen u. Oxydasen im Blut (Löb u. Mulzer) 1641. — Guajacreaktion (Alsberg) 1955.
Fleisch und Fleischextrakte. Nachweis von Pferdefleisch (Uhlenhuth, Weidanz u. Wedemann) 880. — Präcipitinrk. u. Komplementbindungsmethode zum Nachweis von Pferdefleisch (Weidanz u. Borchmann) 882. — Best. von Zucker im Fleisch (Lowenstein u. Dunne) 1294. — Best. des Volumen- u. Gewichtsverhältnisses von roten Körperchen u. Plasma im Blute (Schrottenbach) 850. — Best. der Stärke in Wurstwaren (Perrier u. Fouchet) 545. — Wurstunterss. (Kreis) 1881.
Enzyme. Jakoby-Salmsche Ricinmethode der Pepsinbest. (Einhorn) 1295. — Pepsinbest. (Wolff u. v. Tomaszewski) 1641.
Glucoside. Arbutin in den Pflanzen (Fichtenholz) 1885.
Honig, Marmelade und Fruchtsäfte. Best. des Aschengehalts etc. bei der Honigunters. (Utz) 202. — Refraktometr. Best. der Trockensubstanz u. des spez. Gew. des Honigs (Utz) 263. — Best. des Aschengehalts u. die Ausführung der Leyschen Rk. bei der Honigunters. (Schwarz) 544. — Kunsthonige u. Naturhonige (Fiehe) 906. 1881. — Amerikan. Honige (Browne) 1130. — Honigpollen (Young) 1131. — Fiehesche Rk. auf Invertzucker im Honig (Drawe) 1539. — Nachweis der Ameisensäure im Bienenhonig (Merl) 1639. — Erkennung von Kunst- u. Naturhonigen (Utz) 2042. — Resorcin-HCl-Rk. bei der Honiganalyse (Riechen u. Fiehe) 2042. — Unterscheidung von Kunst- und Naturhonigen (v. Raumer) 2042. — Analyse d. Johannisbeersaftes (Van West) 202. — Citronensaft (Frisch) 1639.
Mehl und Teigwaren. Nachweis von Reis im Getreidemehl (Gastine) 350. — Best. des Trockenklebers im Weizenmehl (Neumann u. Salecker) 544. — Best. der S. im Mehl etc. (Fachinato) 641. — Säuregehalt der Mehlsorten (Ferraro) 986. — Säuregehalt des Mehls (Pagniello) 986. — Best. der Backfähigkeit der Mehle (Renner) 1132. — Volumenbest. von Gebäckstücken (Neumann u. Salecker) 1294. — Eierteigwaren (Witte) 1294.
Kakao. Kakaobewertung (Tschaplowitz) 102. — Best. des Fettgehalts im Kakao (Kreutz) 448. — Kakao- u. Schokoladenpulver (Collin) 1472.
Branntwein. Refraktometr. Kognakanalyse (Frank-Kamenetsky) 205. — Best. der Absinthessenz in Likören (Rocques) 449. — Best. von Essenzen in Likören (Van Dam) 729. — Nebenerzeugnisse der Gärung u. ihre Erkennung im Branntwein (Heike) 1132. — Best. von A. u. Extrakt in Branntweinen mittels des Refraktometers (Race) 1133. — Eierkognak (Heuser) 1295. —

Digitized by Google

Nachw. von Thujon in Likören (Duparc u. Monnier) 1748. — Typischer Riechstoff des Jamaikarums (Micko) 1895.

Wein. Nachw. von Fluorverbb. im Wein (Vandam) 103. — Abrastol (Vitali) 108. — Nachweis der Wässerung von Wein (Halphen) 851. — Ggw. von Nitraten im Wein oder Milch (Buisson) 449. — Grenzwerte der Samosweine (Boes) 730. — Best. fixer u. flüchtiger SS. im Wein (Pozzi-Escot) 912. 1133. — Physik.-chem. Analyse der Weine (Dutoit u. Duboux) 912. 1382. 1896. 1955. — Best. der S. im Wein (Favrel) 913. 1382. — Best. freier Mineralsäuren in roten Weinen (Astre) 1383. — Natürliche Citronensäure in den Weinen (Dupont) 1383. — Freie natürliche Weinsäure u. zugesetzte Weinsäure in natürlichen Weinen (Astruc u. Mahoux) 1067. — Best. der Bernsteinsäure in Weinen etc. (Pozzi-Escot) 1541. — Best. der Weinsäure in Weinen durch Verdampfung (Mestrezat) 2044.

Essig. Extraktbest. im Essig (Windisch) 913.

Bier. Bieranalyse (Race) 1133.

Braumaterialien. Malzanalyse (Nietzschmann) 265. — Ausbeute im Laboratorium u. im Großen (Pankrath) 265. — Gebrauch von Kupferbechern etc. bei der Extraktbest. in Malz (Ling u. McLaren) 546. — Wertbest. von Diastasepräparaten (Johnson) 546. — Eintauchrefraktometer zur Unters. Betriebswürzen (Mohr) 882. — Stärke- u. Extraktgehalt der Gerste in ihren Beziehungen zum Malzextrakt (Reichard) 1067. — Sortenreinheit einer Gerstenprobe (Broili) 1210. — Malzanalyse. Extraktbest. (Hunicke) 1295. — Best. der diastatischen Kraft des Malzes u. von Malzextrakten (Wirth u. Lintner) 1383. — Automatische Probeentnahme für Malz etc. (Wlokka) 1896.

Gewürze, Drogen, Samen. Wertbest. von indischem Hanf (Hoope) 650. — Gewürze (Spaeth) 1134. — Eisenchloridrk. der Nelken (Rosenthaler) 1134. — Mikroskop. u. chem. Prüfung von Handelsingwer (Kramer u. Sindall) 1211. — Wertbest. des Safrans (Pfyl u. Scheitz) 1541. — Flores Koso (Meyer) 1625.

Harn. Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn (Macadie) 206; (Obermayer u. Popper) 266. — Unters. von Harn auf Glucose (Otto) 351. — Arzneimittelharne u. Goldlsg. (Reichardt) 730. — Quantitative Zuckerbest. im Harn mit Weidenkoffschem Präzisionsgärungssaccharometer (Gregor) 987. — Best. des NH_3 im Harn (Ronchèse) 1068; (Steel u. Gies) 1275. — Anwendung von salpetriger S., Nitriten u. Königswasser bei der Best. von mineralischen Bestandteilen im Harn (Kastle) 1384. — Nachweis u. Ausscheidung des Atoxyls im Harn (Lockemann u. Paucke) 1542. — Best. von β-Oxybuttersäure im Harn (Black) 1896; (Shaffer) 1896.

Arzneimittel etc. Eisenbest. in Extract. u. Tinct. malat. ferri (Haerdtl) 451. — Wismutsubgallat u. -subsalicylat (May) 452. — Farbenrk. des Alypins u verschiedener Lokalanästhetica (Lemaire) 914. — Wertbest. von Sublimatpastillen u. Jodkalium- u. Jodnatriumwürfeln des Handels (Fiora) 988. — Physiol. Wertbest. (Crawford) 1218. — Gehaltsbest. von Oxycyanidpastillen (Rupp u. Zinnius) 1478. — Diazork. des Atoxyls (Covelli) 1643; (Ehrlich u. Bertheim) 1644. — Atoxyl (Monferrino) 1897.

Bakteriologische Untersuchungen. Filtrieren von Agar-Nährböden für Bakterien (Van Rijn) 104. — Trennung des Bact. typhosus von Bact. coli (Guillemard) 642. — Prüfungsverfahren von Sterilkatgut auf Keimfreiheit (Hoffmann) 988. — Unters. des Sputums auf Tuberkelbacillen (Kühl) 1068. — Best. der Reduktionskraft von Bakterien u. tierischen Organen (Wichern) 1897.

Desinfektionsmittel. Wertbest. von chem. Desinfektionsmitteln (Schneider u. Seligmann) 267. — Analyse von Steinkohlenteerkreosotbädern u. Kresylsäurebädern für die Behandlung der Schafräude (Chapin) 914.

Faserstoffe. Unterscheidung von Baumwolle u. Leinen (Herzog) 546. — Best. von Baumwolle neben Kapok (Greshoff) 642. — Ultramikroskop. u. mikrospektralphotometrische Untersuch. der Spinnfasern (Gaidukov) 1068.

Papier. Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren (Bartsch) 452. — Schreibmaschinenfarbpapiere (Doyle) 2046.

Brenn- und Leuchtstoffe. Wasseraufnahmevermögen von Koks (Johannsen) 642; (Strohmayer) 1300. — Analysenmethoden für Gaswässer (Mayer u. Hempel) 643. — Best. von P, S u. Si in Acetylen (Fraenkel) 648. — Best. der Koksausbeute aus Kohlen (Berthold) 828. — Koksausbeute von Steinkohlen (Hinrichsen u. Taczak) 1213. — Best. der mittleren Horizontallichtstärke von Metallfadenlampen (Paulus) 1544. — Kohlenverwertung u. -handel (Mohr) 1544.

Verschiedenes. Prüfung von Verbandmaterialien (Utz) 105.

Digitized by Google

Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.

Nachweis der Todgeburt mittels der Radiographie (Vaillant) 104. — Harnindoxyl. Indol im Eiter (Porcher) 834. — Antitrypsinbest. im Blut (v. Bergmann u. Meyer) 1624.

Über Nahrungsmittelanalyse siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie S. XLI.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Chemische Technik (Grossmann) 1387. — Erhitzung von Gasen u. Gasgemengen (Hiehle) 355*. — Konzentrieren u. Trocknen von Fll., besonders Milch, Blut etc. (Eichholz) 559*. — Dampfproduktion (Pritchard) 732. — Erzeug. hoh. Tempp. durch gemeinsame Anwend. von chem. u. elektr. Energie (Schnabel) 1072*. — Reinigen v. Fll. (Wislicenus u. Bucherer) 1217*. — Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik (Wichelhaus) 1644. — Oxydation organ. Stoffe durch O oder Luft unter Mitwirkung von Steinkohle etc. (Dennstedt u. Hassler) 1750*. — Heizverf. mittels katalytisch wirkender Körper (Kaestner) 1959*. — Erzeugung von Wärme (Clausz) 2051*.

Apparate.

Auswaschvorrichtung für Amalgame (Rink) 116*. — Flügelradverdunstungsapp. (Carlson) 116*. — Konservieren von Dampfkesseln durch Ausgasen (Jorissen) 207. — Konservieren von Dampfkesseln (Wigersma) 207. — Wirksame M. für elektr. Bleisammler (Ricks) 218*. — Hausapp. zur Ozonisierung v. W. (Neisser) 267. — Röstöfen für Sulfide (Pipereaut) 353. — App. zum kontinuierlichen Verdampfen von Salzlsgg. (Cantenot) 357*. — Selbsttätige Einleitung von wandernden Lichtbogen (Marquardt u. Warth) 458*. — Leistungen v. Kraftzentrifugen (Vieth) 547. — Krystallisation in Bewegung (Laessig) 550*. — Rollenseparator (Klein) 644. — Elektrometallurg. Legierungen (Jouve) 644. — Aufbewahrung explodierbarer Gase (Hubert) 653*. — Behälter zur Aufnahme von CO_2-haltigen Fll. (Wrightson) 653*. — Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von fl. CO_2 (Heyl) 653*. — Messung der Temp. in der Technik (Barnes) 782. — Elektr. Ofen (Betts) 739*. — Elektrolysiertrommel (Sackur) 742*. — Selbsttätiges Ansaugen von Gasgemischen u. Verdrängen derselben in ein Absorptions- u. Sammelgefäß (Garternicht R. u. Th.) 742*. — Elektr. Schmelzöfen etc. (Kryptolgesellschaft) 840*. — Hyros-Raksches Verf. (Emmerich) 915. — Chem. Anlagen (Guttmann) 1068. — Elektrolyt. wirksame Massen für elektr. Sammler (Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner) 1071*. — Luftbeständige Metallschwammplatten für elektr. Sammler (Heym) 1072*. — Wärmeausnutzung in Kartoffeltrocknungsapp. (Fehrmann) 1136. — Retortenöfen u. deren Kontrolle (Bunte) 1136. — Stetig arbeitender Destillationsapp. (Wernecke) 1140*. — Elektrolyt. Zelle für Metallgewinnung (Usine genevoise de dégrossisage d'or) 1148*. — Müll- u. Abfälleverbrennung (Naumann) 1300. — Elektr. Induktionsöfen (Hardén) 1300. — Formaldehyd (Krüger) 1544. — Kondensieren u. Absorbieren der Dämpfe flüchtiger SS. (Scherfenberg & Prager) 1549*. — Ausziehung von elektr. Bögen oder Entladungen zur Behandlung von Gasen (Thoresen u. Thoraldsen) 1650*. — Durchführung endothermisch verlaufender Gasrkk. (Petersson) 1651*. — Behandlung von Luft etc. mit elektr. Starkstromflammenbögen (Salpetersäure-Ind.-Ges.) 1651*. 1652*. — Elektrolyt. Wasserzersetzungsapp. zur Gewinnung von Knallgas (Weber) 1652*. — Bleikammer (Gaillard) 1655*. — Elektr. Sammler mit alkal. Elektrolyten u. Nickelsauerstoffverbb. als wirksame M. enthaltender pos. Polelektrode (Edison)

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

Digitized by Google

1660*. — Kontaktstifte etc. aus schwer oxydierendem Material (Siemens & Halske) 1756*. — Flugstaubkammer für Röstgase beim Schwefelsäureprozeß (Scherfenberg & Prager) 1790*. — Elektr. Leiter (von Seemen) 1791*. — Elektr. Heizkörper (Bölling) 1792*. — Elektrolyse von Salzlsgg. (Borgnet) 1901*. — Regelung der Tempp. u. Rkk. im Konverter (Ges. für Lindes Eismaschinen) 1903*. — Eisenelektrode für elektr. Sammler mit alkal. Elektrolyten (Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner) 1903*. — Wrkg. des Kremerschen App. (Zahn u. Reichle) 1955. — Prüfung d. Trommelfilters (Reichle u. Zahn) 1956. — Akkumulator (Goldschmidt) 2046. — Frankfurter Kläranlage (Uhlfelder u. Tillmans) 2047. — Schlammschleuderapp. (Reichle u. Thiesing) 2047. — Negative Sammlerplatten (Akkumulatorenfabrik) 2052*.

Kälte- und Eiserzeugung.

Kühlverf., bezw. Gasverflüssigungsverf. (Mewes) 211*. — Homogene feste Kältemischungen (Stetefeld) 738*.

Elektrochemie.

Elektrochem. Industrie (Stange) 105. — Cyanalkalidoppelsalzelektrolyte (Barth) 559*. — Erzeugung von Elektrizität (Basset) 1222*. — Elektr. Leiter (v. Seemen) 1222*.

Technologie des Wassers.

Wasserversorgung in Illinois (Bartow) 644. — Sandfiltration (Pennink) 645. — Wasserversorgung größ. Städte (Lindley) 1136. — V. von Nitrit u. Ammoniak in Nortonwasser (Van Eyk) 1474.

Anw. von chem. Fällungsmitteln bei der Sandfiltration (Bitter u. Gottschlich) 207. — Reinigung von torfhaltig. Wässern durch Ausfrieren (Shutt) 452. — Reinig. des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilicate (Noll) 988. — Begleitstoffe unserer natürl. Gewässer (Weigelt u. Mehring) 1387. — Protozoen im W. u. Verhalten von Filtern gegenüber Protozoen (Razzeto) 1388. — Trinkwasserdesinfektion durch H_2O_2 (Reichel) 1544. — Verunreinigung des Pregels (Lassar-Cohn) 1545. — Wasserkalamität in Breslau (Debusmann) 1789. — Enteisenung v. Einzelbrunnen (Peters) 2048. — siehe auch: Hygiene und Nahrungsmittelchemie S. XLI.

Technologie der Abwässer.

Ableitung cyanhalt. Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau in die Elbe (Rubner u. v. Buchka) 105. — Verunreinig. der Orla u. Kötschau durch gewerbl. Abwässer (v. Buchka u. Renk) 105. — Reinigung von Stärkefabrikabwässern (Zahn) 1883. — Best. der Fäulnisfäh. biolog. gerein. Abwässer (Weldert u. Röhlich) 1956. — Abwasser- u. Vorflutverhältnisse einer Cellulosefabrik (Kolkwitz, Pritzkow u. Schiemenz) 2048.

Metalloide.

Trennen des N von O in Luft etc. (Pictet) 360*. — Luftverflüssigungs- u. Sauerstoff-Stickstoffgewinnungsverf. (Mewes) 1068. — Haltbarmachen von H_2O_2-Lsgg. (Merck) 1658*. — Zerlegung der atmosphär. Luft in O u. N (L'air liquide, soc. an. pour l'étude et l'exploitation des procédés Claude et Lévy) 1754*. — Reiner O u. N durch Rektifikation atmosphär. Luft. (Ges. f. Lindes Eismaschinen) 1903*.

Haltbare wasserfreie Hydrosulfite (Badische) 356*. — Schwefel in kolloidaler, fester u. haltbarer Form enthalt. Präparaten (Chem. Fabr. v. Heyden) 996*. — Gewinnung von Schwefel (Feld) 1392*. — Ammoniumthiosulfat (Chem. Fabr. auf Aktien, vorm. Schering) 1394*. — Feste, haltbare u. ll. Verbb. von Zinkhydrosulfit u. Ammoniumsalzen (Farbenfabr.) 1656*. — Alkalihydrosulfit (Farbenfabr.) 1790*; (Badische) 1901*.

Anw. sizilian. Schwefelerze zur Fabrikat. von H_2SO_4 (Oddo) 106. — Teilung der Gloverfunktion (Petersen) 207; (Schmidl) 353. 834; (Schliebs) 834; (Neumann) 834. — Schwefelsäurekontaktprozeß (L. Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler) 645. — Bleikammerverf. (Niedenführ, geb. Chotko) 654*. — Schwefelsäure (Höfling) 1653*. — Unschädlichmachung der bei chem. Prozessen entweich. schwefl. S. unter Gewinnung von H_2SO_4 (Kühne) 1654*. — Freie Schwefelsäure u. neutr. Natriumsulfat aus Natriumbisulfat (Benker) 1902*. — Gasbewegung in Meyers Tangentialkammern (Beskow) 1957.

Umwandl. von Überschwefelsäure in H_2O_2 (Konsort. f. elektrochem. Ind.) 272*. — Peroxyde u. Persalze (v. Girsewald) 1800.

Verwertung v. Chlor in der organ. Großindustrie (Ullmann) 834. — Elektrolyse von Alkali oder Erdalkalichlorid behufs Darst. von Chlorat (Ratig) 1652*. — Elektrolyt. Herst. von Chloraten (von Hasslinger) 1658*. — Salzsäure u. Ma-

Digitized by Google

gnesia aus Magnesiumoxychloridhydrat (Dieffenbach u. Moldenhauer) 1654*.
Entfernung des F aus F-haltigen Mineralien (Delplace) 558*.
Natriumnitrit (Morgan) 207. — Stickstoffdioxyd aus Stickoxydluftgemischen mit geringem Stickoxydgehalt (Elektrochem. Werke) 272*. — Stickoxyde aus N u. O enthaltenden Gasen (Platsch) 356*. — Stickstoffoxyde aus Luft (Westdeutsche Thomasphosphatwerke) 654*. — Oxydation des N der Luft (Schönherr) 1186. — Beständige, lange Lichtbogen; Verwendung zu Gasrkk. (Badische) 1139*. — Ausführung von Gasrkk. mit Hilfe des elektr. Liebtbogens (Aluminium-Ind.-Akt.-Ges.) 1650*. — Nitrite (Hempel) 1656*.
Ammoniak (Gesellschaft für Stickstoffdünger) 115*; (Badische) 1902*. — Ammoniak und Cl oder HCl aus NH_4Cl (Whitehouse) 1393*. — Gemisch von Ammoniak u. Stickoxyden etc. aus Cyanstickstofftitan (Badische) 1655*. — Titanstickstoffverbb. (Badische) 1655*. — Ammoniak aus Cyanstickstofftitan (Badische) 1656*. — Darst. des Ammoniaks aus bituminösen Brennstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von Koks (Kutsbach) 1907*.
Gewinnung von Phosphor (Stone) 1213.
Verwendung von elektr. Öfen zur Herst. von Calciumcarbid etc. (Conrad) 268. — Ruß (Wegelin) 920*. — Herst. von Ruß aus Teer etc. (Wegelin) 1398*. — Carbid (Hartenstein) 1653*. — Ölfreier Ruß (Meiser) 1794*. — Silundum (Bölling) 1957.
Natriumperborat aus Natriummetaborat u. H_2O_2 (v. Girsewald) 1902*.
Darst. v. reinem Wasserstoff (Maurice au-Beaupré) 1069. — Darst. von H mit Hilfe von Wassergas (Bay) 1888.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Neue Rk. zur Erzeugung von Natriumcarbonat (Crispo) 732. — Industrie der elektrolyt. Soda (Brochet) 1789.
Gewinnung v. schwefelsaurem Ammonium u. von Kraftgas aus Torf (Frank) 989. — Schwefelsaures Ammonium (Erlenbach) 1657*.
Extraktion v. Kali aus Feldspatgesteinen (Cushman u. Hubbard) 208. — Fabrikation von Lithiumcarbonat aus Lepidolith (Schieffelin u. Cappon) 452. — Gewinnung v. $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ neben Kaliummagnesiumsulfat (Dr. Wolters Phosphat) 459*. — Magnesiumoxychlorid bei der Chlorkaliumfabrikation u. Brom-gewinnungsverf. (Hof) 1702. — Natriumchlorid (Taylor) 1248.
Barium- u. Strontiumnitrat (Puls, Krug u. Nordd. Chem. Fabr. in Harburg) 117*. — Poröses Bariumoxyd (Gebr. Siemens & Co.) 787*.
Tonerdeverbb. (Rinman) 116*. — Wasserhaltige Aluminatsilicate oder künstliche Zeolithe (Riedel) 737*. — Pulveriges Tonerdehydrat (Rinman) 1140*.
Wolframdioxyd (Westinghouse Metal Filament Lamp Co.) 118*. — Scandium (Meyer) 1707*.

Glas- und Tonwaren.

Technologie der Emailleindustrie (Grünwald) 1644. — Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Licht (Maschhaupt) 1957. — Quarzglas (Mehner) 1836*. — Gießbare Massen aus Ton oder Kaolin (Keppeler u. Spangenberg) 1312*.

Phosphate, Dünger.

Herst. von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelösl. Phosphatdüngers (Schröder) 122*. — Verhalten von Stickstoffkalk beim Lagern (von Feilitzen) 358. — Salpeter aus Ammoniak (Jurisch) 1069. — Nichtwasseranziehendes Düngemittel (Schreiber u. Rathke) 1754*.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Studienplan zur Erforschung der hydraulischen Bindemittel (Zulkowski) 107. 268. — Mikrographie des Zements (Stern) 268. 1137. 1789. 1958. — Weißer Portlandzement (de la Roche) 276*. — Schlackenzement (General Cement Comp.) 748*. — Zement. Gebrauch und Mißbrauch desselben (Lesley) 915. — Abbindungs- u. Erhärtungstheorie der Portland- u. Romanzemente (Janda) 1213.
Einfluß des Lagerns angemachten Zementmörtels auf dessen Erhärtungsfähigkeit (Burcharts) 547. — Der Kalkofen und seine Kontrolle (Hartmann) 732. — Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit (Hirschwald) 989. — Luftmörtel (Gallo) 1702. — Puzzolanmörtel (Gallo) 1703.
Emailleglasuren (Eyer) 208. — Zahnzemente (Hoffmann) 467*. — Feuerfeste Körper aus geglühtem Quarz u. Wasserglas (Helmbach) 560*.

Digitized by Google

Salze schwerer Metalle.

Metallsulfate aus eisenmonosulfidhaltigen Sulfiden (Meurer) 556*.
Elektrolyt. Oxydation von Chromsulfatlaugen zu Chromsäure (Chem. Fabr. Buckau) 118*. — Eisenfreie Kupfersulfatlaugen aus gerösteten Cu-haltigen Kiesen (Conedera) 460*.

Metallurgie.

Metallhüttenwesen (Hoffmann) 916; (Neumann) 989.
Behandlung von Erzen etc., die flüchtige Metalle neben nicht flüchtigen enthalten, im elektr. Ofen (Kaiser) 276*. — Behandlung von sulfidischen Mischerzen mit Cl (The Castner Kellner Alkali Comp.) 741*. — Reinigung von Metallen mittels elektr. Erhitzung (Knipp) 742*. — Elektrometallurgische Verarbeitung von Erzen (Reid) 1143*. — Trocknen von Gebläseluft für Hochöfen (Harbord) 1755*. — Gewinnung von Metallen aus Sulfiden und sulfidischen Mischerzen (Heskett) 1838*. — Abscheidung von Metallen und Nichtmetallen aus ihren Verbb. im Schmelzprozeß (Herrenschmidt) 1889*.

Aufbereitung.

Metalle aus pyritischen Erzen (Blackmore u. Howard) 556*. — Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze etc. (Borchers u. Warlimont) 557*. — Aufbereitung von Kohle u. Erzen (Ruland-Klein) 990. — Verf., mulmige Erze durch Sinter verhüttbar zu machen (Fellner u. Zigler) 1397*. — Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut (Bennitt) 1959*.

Eisen.

Schutz von Eisen u. Stahl gegen Korrosion (Heckel) 353. — Entschwefelung des Flußeisens im elektr. Induktionsofen (Osann) 916. 1644. — Rosten von Fe (Tilden) 990. — Inoxydation des Eisens (Weigelin) 1069. — Brennstoffverbrauch beim Hochofenbetriebe (Brisker) 1800. — Bourcoud-Prozeß (Schmidhammer) 1749. — Stückofeneisen von Brekowitz (Hermann) 1789. — Angriff des Fe durch W. u. wss. Lsgg. (Heyn u. Bauer) 1958. — Eisenhüttenwesen (Neumann) 2049.
Zus. der Hochofenschlacke in graphischer Darst. (Mathesius) 916.
Verss., Eisen u. Stahl mittels Na-Dampfes zu reinigen (Hiorth) 269. — Eisen, Kohlenstoff u. Schwefel (Levy) 732. — Gewinnung von Fe im Herdofen (Thiel) 789*. — Erstarrungs- u. Schmelzvorgang bei techn. Roheisen. Phosphorhaltiges Roheisen (Gutowsky) 1800. — Metallisches Eisen aus reinen Erzen (Mathesius) 1754*.
Titan als Zusatz zum Gußeisen (Feise) 107. — Bedeutung der Chemie für die Gießerei (Hersey u. Lesh) 453.
Schmiedbares Fe aus Roheisen mit hohem Si- und P-Gehalt (Massenez) 212*.
Entfernung von P etc. aus Stahl oder Eisen in elektr. Kontaktöfen (Grönwall etc.) 211*. — Entschwefelung des Eisens (Geilenkirchen) 834. 990. 1644. — Eingeschlossenes Gas in einem Nickelstahl (Belloc) 917. — Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen (Schmid) 990. — Selbsthärtende Eisen- oder Stahllegierung (Churchward) 1222*. — Magnetstahl (Hannack) 1187. — Thomasprozeß (Wüst u. Laval) 1801. — Zementstahl (Giolitti) 1474. — Zementstahl (Giolitti u. Carnevali) 1545. — Röchling-Rodenhausers neuer Drehstromofen und Elektrostahlerzeugung (Neumann) 1547. — Härten von Magnetstahl (Cohn) 1898.

Unedle Metalle.

Zu Barren direkt vergießbares Zn (Côte und Pierron) 656*. — Verarbeitung gemischter sulfidreicher Zinkerze (de Bechi u. Rückert) 557*. — Zinkchlorid (Carrara) 1657*. — Herst. von Zinkoxyd durch Auslaugen von Erzen mit schwefliger S. (Sulman) 1889*.
Elektr. Raffination des Sn (Steiner) 453. — Wiedergewinnung von Sn aus Abfällen von Bleizinnlegierungen etc. (Nodon) 558*. — Metallurgie des Sn (Mennicke) 1645. — Elektrolyt. Darst. von Sn (Thirot u. Mage dit Nouguier) 1840*.
Theorie des Huntington-Heberlein-Verf. (Richter) 835. — Gewinnung des Zn u. Pb aus schwefelzinkreichem Bleiglanz etc. (Vuigner) 1838*.
Verbrennungs-, Überhitzungs- und Korrosionserscheinungen am Cu etc. (Stahl) 107. — Elektrolytische Kupferindustrie (Kershaw) 1645. — Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen etc. (Siemens & Halske) 275*. — Getrennte Gewinnung von Cu u. Ni (Hybinette) 557*. — Verarbeitung von Kupfernickelstein (Günther und Franke) 558*. — Aufarbeitung der bei Elektrolyse von Kupfernickelstein abfallenden faulen Laugen (Günther und Franke) 742*. — Kupfer- u. Eisensalze

Digitized by Google

bei Ggw. von Alkalien u. SS. (Frischer) 1645.
Abscheidung von Co, Ni u. Mn aus Rohlaugen (Schreiber) 1657*.
Elektr. Leitungswiderstand der Metallegierungen (Guertler) 107. — Verbesserung von Legierungen durch Zusatz von Vd (Jacobsen) 361*. — Heißbearbeitung von Münzmetall (Bengough und Hudson) 733. — Metallegierung f. Hufbeschläge (Fletcher u. Digby) 1840*.

Verarbeitung der Metalle.

Chem. Metallbearbeitung und verwandte Zweige (Stockmeier) 733. — Trennung von Metallen mit verschiedenen FF. (Metal Process Comp.) 1838*.
Elektrolyt. Färben von Gegenständen mit metallisch leitender Oberfläche (Fischer) 368*. — Glänzende Metallüberzüge (Claßen) 1073*. — Fluor in Emaillegläsern (Bock) 990. — Herst. getrübter Emails unter Verwendung von Cerverbb. (Rickmann u. Rappe) 1841*.
Blechsorten, die sich beim Verzinken verschieden verhalten (Heyn und Bauer) 547. — Verspiegelungsverf. (Chem. Fabr. von Heyden) 554*. — Zinnoxydersatz (Eyer) 835. — Reduktion von Fehlingscher Lsg. zu metallischem Kupfer, ein Verf. zum Niederschlagen glänzender Kupferschichten auf Glasgefäße (Neogi) 991. — Platinüberzüge auf Fe, Ni etc. (Baum) 1073*. 1074*. — Entzinkung von zink- und eisenhaltigen Stoffen (Zinkgewinnungs-Ges.) 1838*.

Zuckerfabrikation.

Anwendung von SO_2 in der Zuckerfabrikation (Weisberg) 108. — Hydroschweflige S. u. Einw. auf Zuckerlsgg. (Njemirovsky) 108. — Pektinstoffe in der Zuckerrübe (Weisberg) 108. — Reinigung von Zuckersäften mittels unterchlorigsaurer Salze (Strohmer) 269. — Raffinerieausbeuten (Fischek) 270. — Wasseranziehung von aufgespeichertem Javazucker (Prinsen-Geerligs) 270. — Rübenzuckerindustrie (Fallada) 353. — Säuregehalt der Säfte in der Diffusion (Claassen) 353. — Rübenverss. (Saillard) 353. — Melassebildung (Lebedew) 548. — Verkochung von Lsgg. auf Krystall unter Luftleere (Geiger) 560*. — Brenzcatechin bei der Dunkelfärbung der Rübensäfte (Gonnermann) 647. — Diffusion (Naudet) 647. — Hydrosulfite in der Zuckerraffinerie (Dutilloy) 647. — Wirkliche u. scheinbare Reinheit (Weisberg) 647. — Kolloide u. Fabrikation des Zuckers (Fouquet) 733. — Saft in der Verdampfstation u. Eindickung desselben (Pokorny) 734. — Zuckerrüben mit abnormalem Zuckergehalt (Strohmer u. Fallada) 836. — Ursachen der Melassebildung (Herzfeld) 917. — Affinierbarkeit des Rohzuckers (von Lippmann) 918. — Zuckerhaltige Stoffe (Silz) 1214. — Refraktometrie zur Kontrolle des Zuckerfabrikbetriebes (Strohmer) 1301. 1547. — Neutralisierung des Saftes in mit Kalk behandeltem Rübenbrei (Weinrich) 1400*. — Ggw. des analyt.-organ. Restes als organ. Substanz in normalen Defäkationsmelassen (Hazewinkel) 1547. — Ahornprodd. (Sy) 1646. — Organ. Nichtzuckerstoffe der Rübe (Ehrlich) 1646. — Steigerung der Gesamtausbeute mittels rationeller Sirupaufarbeitung (Hase) 1898. — Opt.-akt. Nichtzuckerstoffe der Rübe (Herles) 1898. — Vorbereitungsverf. für die Diffusion oder das Auslaugen von zuckerhaltigen Pflanzenschnitten (Steffen) 1908*. — Saturation der Rübensäfte (Stuyvaert) 2049.
Avizolium (Röhrig) 1749.

Kohlenhydrate.

Stärke u. Kleber aus Weizenmehl (Klopfer) 743*. 1400*. — Lösliche Stärke (Stolle & Kopke) 551*. 1478*; (Farbenfabriken) 560*.
Verf., um die in den Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation enthaltenen organ. Bestandteile wl. oder unl. zu machen (Trainer) 1399*. — Celluloseester (Knoll & Co.) 1549*. 1705*. — Entfernung der schwefligen S. und Ausscheidung des Calciumsulfits aus Sulfitcelluloseablaugen im Vakuum (Kumpfmiller) 1834*. — Nitrieren von Cellulose (Claassen) 1848*. — Weißer Holzschliff aus gedämpftem oder gekochtem Holz (Schwalbe) 1842*. — Nitrieren von Cellulose (de Briailles) 1848*.
Dextrine (Mohr) 1646. — Milchzuckerlsg. (Just) 1843*.

Produkte der Gärung.

Gärungsgewerbe (Mohr) 208. — Veredeln von Fll. mittels Elektrizität u. O (Handels- u. Ind.-Ges.) 1790*.
Nutzbarmachung des N der Destillationsrückstände (Effront) 548. — Angreifbarkeit von App., welche mit denatur. A. betrieben werden (Duchemin u. Mauger) 647. — Zus. der Dämpfe aus Äthylalkohol-Wassergemischen (Masing) 991.

Digitized by Google

— Raffinieren von Rohspiritus (Bogojawlensky u. Humnicki) 1187. — Verwendung von Harz in der Zuckerrübenbrennerei (Lévy) 1214. — Abscheiden von Nachlauf aus Spiritus etc. (Lloyd) 1650*. — B. von A. aus cellulosebalt. Stoffen (Koerner) 2049.

Paraffin als Imprägnierungsmittel für Brauereizwecke (Jakob) 548. 1898; (Nathan u. Müller) 1548. — Prüfung des Bierflaschenglases auf seine Schutzwrkg. gegenüber dem Einfluß des Lichtes (Brand) 647. — Spitzmalz (Bleisch) 647; (Moufang u. Brendlen) 270; (Moufang) 1547. — Torula bei der englischen Bierbereitung (Schiönning) 1388. — Wasserfrage 1646. — Endvergärung u. Malzanalyse (Pankrath) 1647. — Würzekochen (Lintner) 1898. — Farbmalzbrennen (Jakob u. Rausch) 1888. 1899. — Atmung des Malzes u. die hierbei entstehenden Stärkeverluste (Lühder) 1389. — Malzbereitung aus geschälter Gerste (Rigaud) 1647. — Englische Mälzerei (Georg jun.) 1899. — Mälzen (Ling) 2050.

Entsäuern der Weine (Votruba) 109. — Altern von alkoh. Fll. (Hirschmann) 113*. — Malonsäure bei der Weinbereitung (Mestrezat) 648. — Vergärung von Obst- u. Traubenweinen unter Zusatz von Ammoniumsalzen (Kulisch) 1456.

Saatgutbezeichnungen u. Sorteneinteilung bei der Gerste (Kiessling) 270. — Nutzbarmachung der Heferückstände von Brauereien u. Destillationen (Pozzi-Escot) 648. — Gersten (Jais u. Wenglein) 1389. — Verhältnis der Diastase zur Zuckermenge bei der Keimung der Gerste (Glimm) 1389. — Ausbeuteverhältnisse bei der Schnellessigfabrikation (Hoffmann) 548. — Melasse-Rumgärung (Saito) 1750.

Fette und Wachs.

Emulsionen; Zerreiben derselben (Schröder) 1900*. 1901*.

Copraöle (Rivals) 110. — Rohfette der Stearinindustrie (Eisenstein u. Rosauer) 110. — Umwandlung von Ölsäure in Kerzenmaterial (Lewkowitsch) 208. — Fettgewinnung aus Abwässern (Bechhold u. Voss) 270; (Tillmans) 2050. — Oxydation von Olivenöl (Gill) 353. — Verseifung der Fette (de Grousseau) 354. — Behandlung von Pflanzenölen (Van de Kerkhove) 453. — Fettindustrie, Seifen- u. Kerzenfabrikation (Bornemann) 784. — Fett- und Ölbleichmittel Lucidol (Lüdecke) 1301. — Öl von Ximenia americana L. (Lommel) 1547. — Entkernung der Oliven (Marcille) 1548. — Maschinenfette, ölige Kalkseifenlsgg. u. schwere Mineralöle (Holde) 1704. — Reinigen u. Geruchlosmachen von Fischölen (Petersen u. Graf Holstein) 1707*.

Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in A. (Freundlich) 354. — Harzhaltige Seifen (Dafert u. Wolfbauer) 355. — Chem. Kontrolle der Seifenkonzentration (Boulez) 453. — Gebleichte Seife (Vereinigte chem. Werke) 554*. — Patrone für Persäuresalze etc. (Haase) 652*. — Transparentseife (Richardson) 648. — Wasserglas u. seine Bedeutung in der Seifenindustrie (Davidsohn u. Weber) 836. — Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol u. Hydrolyse des palmitinsauren Natriums (Holde) 918. — Sapo, Lauge u. Seife unserer Altvorderen (Feldhaus) 1214. — Seifenpulver (Gebr. Körting) 1795*.

Viscosität u. Schmierfähigkeit (Mabery u. Mathews) 784. — Waschwirkung von Waschmitteln (Leimdörfer) 2050.

Organische Präparate.

Teerprodukte (Fortmann) 355. — Arseneiweißverbb. mit Phosphor- oder Schwefelsäureresten in fester Bindung (Gnezda) 995*.

Desinfektion.

Verf., um Hydroxylderivate von aromat. KW-stoffen in W. l. zu machen (Friedlaender) 359*.

Nahrungs- und Futtermittel.

Eierkonservierung u. Eierkonserven in den Tropen (Vosseler) 1214. — Backpulver (Weil) 1883. — Zus. alkoh. Extrakte (Chauvin, Joulin u. Canu) 785.

Färberei.

Theorie der Beizenfarbstoffe (Tschugajew) 549. — Ursache der Entfärbung von gefärbten Fll. durch verschiedene Kohlen (Glassner u. Suida) 549. — Beizenfarbstoffe (Werner) 649. — Ursache der Lichtwrkg. auf Farben (Gebhard) 1390. — Absorption saurer Farbstoffe u. des Tannins durch die Seide (Sisley) 1390. — Färberei, Bleicherei und Appretur (Schwarz) 1475. — Farbsalze (Fecht) 1647. — Färbungstheorie (Fischer) 1704.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Lösen von festen Körpern in Fll. (Gminder) 115*. — Elektrolyt. Bleicherei (Beltzer)

Digitized by Google

355. — Sulfitzellstoffbleiche (Schwalbe) 454. 1069. — Wrkg. der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos (Jorissen u. Ringer) 886.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färbung u. Adsorption (Pelet-Jolivet) 111. — Abhängigkeit der Färbung von der Temp. (Kurbatow) 208. — Wrkg. von Beizen u. Farbstoffen auf die Wollfaser (Kerteß) 549. — Indigo auf Wolle (Theis) 649. — Schädigung der Wolle durch das Färben (v. Kapff) 649. — Mikroskop. Unterss. von gefärbten Fasern des des Glanzstoffs (Minajew) 836. — Standardierung der Nuancen in der Färberei (Krais) 836. — Schädigung der Wolle durch das Färben (Kerteß) 837. — Protamol und seine Eigenschaften für die Appretur u. Garnschlichterei (Niemeyer) 918. — Anwendung des Indigos in der Wolleechtfärberei (Gavard) 918. — Azoentwickler (Lichtenstein) 1391. — Anwendung von Türkischrotölen u. Seifenpräparaten aus Fettstoffen in der Türkischrotfärberei (Erban u. Mebus) 1548. — Gelbrote Färbungen auf den Textilfasern (Kalle & Co.) 1306*. 2051*.

Farbstoffe.*)

Rote Farbstoffe (Kalle & Co.) 215*. — Roter Küpenfarbstoff (Farbwerke) 464*. — Küpenfarbstoffe (Erban) 650; (Farbwerke) 1309*. — Haarfärbemittel (Matthes u. Koehler) 1069. — Farbstoffe u. ihre Anwendung in der Färberei (Reverdin) 1069. — Farbstoff durch Verschmelzen von salzsaurem Salz der Meldolabase mittels Resorcin (Paul) 1070. — Oxydationsmittel für Anilinschwarzerzeugung (Erban) 1214. — Systematik der Farbstofflagg. (Freundlich u. Neumann) 1648. — Farbstoffsynthesen mittels der Schwefligsäureester (Bucherer) 1789. — Zustand der Farbstoffe in Lsg. (Pelet-Jolivet u. Wild) 1899.

Monoazofarbstoffe. Monoazofarbstoffe für Wolle (Farbenfabriken) 213*. — Monoazofarbstoffe (Nuth etc.) 213*. — Wasserunl. Monoazofarbstoff (Badische) 362*. 1660*. — Gelbe Monoazofarbstoffe (A.-G. für Anilin-Fabr.) 1223*.

Polyazofarbstoffe. Sekundäre Disazofarbstoffe (Farbenfabr.) 214*. 362*. 1224*. — Substantive auf der Faser etc. weiter diazotierbare Polyazofarbstoffe (Ges. für chem. Ind. in Basel) 998*. — Rote Disazofarbstoffe (A.-G. für Anilin-Fabr.) 1223*. — Trisazofarbstoffe (Farbenfabriken) 1224*. — Für Halbwoll- u. Wollfärberei geeigneter substantiver blauer Disazofarbstoff (Jäger) 1792*. — Gelbrote bis blaurote Disazofarbstoffe (Farbwerke) 1905*. — Schwarze Polyazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl u. Resorcin (Paul) 1704.

Oxyazofarbstoffe. Chromierbare o-Oxydisazofarbstoffe (Anilinfarben- u. Extraktfabr. vorm. Geigy) 999*. — Nachchromierbare o-Oxymonoazofarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 1224*.

Schwefelfarbstoffe. In Alkali l. Präparate von Sulfinfarbstoffen (Cassella & Co.) 114*. — Braune Schwefelfarbstoffe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 366*. 1660*. — Blaue direkt färbende Schwefelfarbstoffe (Cassella & Co.) 366*. — Schwefelfarbstoffpräparate für die Gärungsküpe (Badische) 458*. — Gelb, gelbbraun bis orange färbende Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 1141*. 1142*.

Woll- u. Baumwollfarbstoffe. Blaue Wollfarbstoffe (Kalle & Co.) 554*.

Blaue Baumwollfarbstoffe (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 362*. — Direkt färbende Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 1905*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Tischlerpolituren aus Manilakopal etc. (Baringer) 275*. — Reinigung von Zinklaugen für die Lithoponfabrikation durch Elektrolyse (Chem. Fabr. Marienhütte Gebr. Alberti) 464*. — Farbe u. Zus. des Guignetschen Grüns (Wöhler und Becker) 646. — Verfahren, um Hydratwasser enthaltendes Schwefelzink etc. lichtunempfindlich u. wetterbeständig zu machen (de Stucklé) 740*. — Harz-Caseinlack (Fehringer) 740*. — Lack- u. Farbenindustrie (Ragg) 1475. — Lichtbeständiges Lithopon (Ostwald u. Brauer) 1707*. 1793*. — Thioindigo u. Indigo als Malfarben (Täuber) 1750. — Als Deckfarben verwendbare Farblacke (Ges. für chem. Ind. in Basel) 1793*. — Gegen Rost schützende Farben (Liebreich) 1794*. — Künstlerfarben (Watson) 2050.

Leim. Leim aus mineral-, besonders chromgarem Leder (Weiss Dnls. Sohn) 1398*. 1399*.

Tinte. Aus der Erde gegrabene Tinte aus der Römerzeit (Kaßner) 837.

Photographie.

Herst. von farbigen Papierbildern nach Autochromplatten unter Verwendung

*) Siehe auch unter: Organische Chemie.

Digitized by Google

von Leukobasen (Stenger u. Leiber) 7. — Farbenphotographie (Jaubert) 786. — Carey-Leasche Photohaloide (Lüppo-Cramer) 786. — Katachromie (Schinzel) 786. — Kupferbromidverstärker (A.-G. für Anilin-Fabr.) 742*. — Photographie (Granger) 837. — Tonen von Bildern aus höheren Oxyden des Mn mit organ. Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper zu liefern vermögen (Neue photograph. Ges.) 1074*. — Unlöslichmachung der Gelatine durch Formaldehyd (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 1138. — Farbige Reproduktion (Unger) 1138. — Ammoniumthiosulfat oder ein Gemisch v. Natriumthiosulfat mit einem Ammoniumsalz zur Fixierung photogr. Platten u. Papiere (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 1138. — Nichtbrennbarer Cellit-Kinematographenfilm (Eichengrün) 1215. — Hart kopierende Silbersalzpapiere (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering) 1842*. — siehe auch: Photochemie S. VI.

Harze und ätherische Öle.

Kautschukchemie etc. (Jacobsohn) 454. — Manihotkautschuk (Schellmann) 454. — Ersatzstoffe für Kautschuk u. Guttapercha (Wolf-Czapek) 454. — Gewinnung von Terpentinöl etc. aus Holz (Mc Kenzie) 465*. — Kautschukmilchähnliche Fll. etc. aus Altgummi (Fränkel u. Runge) 555*. — Als Füllmittel für Kautschuk geeigneter fester Körper etc. aus chinesischem Holzöl (Steinitzer) 556*. — Surrogate des elastischen Gummis (Morpurgo) 650. — Kautschukersatz (Neufeld) 741*. — Bleichen von Rohkautschuk (Fölsing) 741*. — Kautschukähnliche Massen (Sauton) 741*. — Terpentinölartiges Harzdestillationsprod. aus Kienöl (Pellnitz) 1309*. — Abscheidung des dem vulkanisierten Kautschuk mechanisch beigemengten S (Koeber u. Scholz) 1812*. — Harzartige Körper aus Terpentin u. Darst. von Lacken, Polituren etc. (Orlow) 1475. — Kautschuk liefernde Manihotarten (Zimmermann) 1548. — Feste, hochschmelzende Kondensationsprodd. aus Harzsäuren (Lingner) 1706*. — Kautschukersatz (Brownlow) 1837*. — Regenerierung v. Kautschuk (Basler Chem. Fabrik) 1837*. — Reinigung von Kienöl, Kienteeröl oder Holzteeröl (Ahlers) 1906*. — Löslichmachen v. unl. Gummiarten, Algen, Flechten u. dgl. (Stolle & Kopke) 1906*.
Ionon enthaltende Gemische von künstlichen Riechstoffen (Coulin) 274*. — Riechstoffe (Jeancard u. Satie) 736. — Veilchenriechstoffe (Metzner & Otto) 738*.

Faserstoffe.

Behandlung von Ramie u. anderem Fasergut (Raw) 1835*. — Spinnfasern, sowie Zellstoff aus Pflanzen (Fuchs) 1907*.
Tote Baumwolle (Haller) 1138. — Seidenartige Appretur d. Baumwolle (Chaplet) 1391. — Hanf- u. Leinbrechlinge (Csókás) 1475. — Entschweißen von Rohwolle (Malard) 1842*. — Erschwerung von Rohseide (Walder) 1649; (Ristenpart) 2051. — Seide von Bombyx mori (Gianoli) 1838.
Papiere (Fritzsche) 650. — Verhütung d. bei der Natronzellstoffabrikation auftretenden üblen Gerüche (Dietrich) 1074*.

Künstliche Massen.

Plastische M. aus Casein (Voigt) 555*. — Künstliche plastische Stoffe (Beltzer) 838. 1475. — Präparat aus Stärke u. Formaldehyd (Stolle & Kopke) 995*. — Plastische Massen aus Casein (Kathe) 999*. — Haltbare Cellulosederivv. u. deren Lsgg. (Knoll & Co) 1810*. — Künstl. plastische Gegenstände etc. aus Lsgg. mit Alkalien behandelten Osseins (Heibronner u. Vallée) 1810*. — Plast. Massen aus trocknenden fetten Ölen (Chem. Fabr. Liegnitz Meusel & Co.) 1811*. — Plastische Massen (Reif u. Gonnermann) 1811*. — Alkalibeständiges Linoleum (Kronstein) 1900*.
Celluloidähnliche Massen (Stocker u. Lehmann) 1812*; (Zelinski) 1837*. — Nitromethan als gemeinsames Lösungsmittel für Acetylcellulosen u. Nitrocellulosen (Fischer) 1898*.

Künstliche Seide.

Färben von Acetylcellulose (Knoll & Co.) 271*. — Künstliche Seide (Debaisieux) 455. — Celluloselsgg. zur Herst. glänzender Fäden etc. (Vereinigte Kunstseidefabriken) 466*. — Zur Herst. von künstlicher Seide geeignete Nitrocelluloselsgg. (Berl) 466*. — Künstliche Textilfäden aus Nitrocellulose (Soc. anon. des plaques et papiers photograph. Lumière et ses fils) 467*. — Künstliche Seide, die aus ammoniakal. Kupferlsgg. gewonnen wird (Chaplet) 1139. — Kunstseideindustrie (Beltzer) 1215. — Wiedergewinnung des Gemisches von A. u. Ä., das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künst-

Digitized by Google

lichen Gespinsten enthalten ist (Soc. pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet) 1835*. — Künstliche Fäden (Todtenhaupt) 1835*. — Blätter, Bänder etc. aus Auflösungen v. Cellulose in Kupferoxydammoniak (Crumière) 1142*.

Holz.

Zus. des Fichtenholzes (Klason) 1302; (Klason, Fagerlind) 1303. — Grundieren, Polieren etc. von Holzflächen (Horn) 2052*. — Fluoride als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste (Nowotny) 355.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Brennstoffe (Bertelsmann) 209.

Verschlechterung von Kohlen (Parr u. Wheeler) 786. — Philippinenkohle (Cox) 838. — Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen (Constam u. Kolbe) 992. — Steinkohlenvorräte Österreichs (Petrascheck) 1892. — Natur der flüchtigen Substanz, die sich beim Erhitzen von Kohlen entwickelt (Porter u. Ovitz) 1705. — Reinigen von Braunkohlenbitumen (Schliemanns Export-Ceresinfabrik) 1795*. — Extraktion von bituminösen Körpern (Köhler) 1907*.

Anwendung von Torf zur Fabrikation von Dünger, Ammoniumsalzen u. Nitraten (Rousset) 1892. — Indianatorfsorten (Lyons u. Carpenter) 1475. — Aufschließung von Torf zwecks Alkoholgewinnung (Soc. an. Origo) 1900*.

Überführung leicht brennbarer, fl. Brennstoffe, besonders Petroleum in feste Form (Hagemann) 114*. — Säuregehalt der galizischen Rohöle (Schulz) 451. — Verseifung von Petroleum u. anderen Mineralölen (Kuess) 993. — Petrolsäuren oder Naphthensäuren (Aschan) 993. 1476; (Schulz) 1215. — Erdölindustrie (Kissling) 1215. — Erdölgewinnung in Kalifornien 1304. — Wiedergewinnung der Schwefelsäure u. Öle aus Abfallsäuren (Stolzenwald) 1649. — Reinigung von Petroleum oder Benzin durch Spiritus (Guttmann) 1795*.

Härten von Teer etc. (Trillich) 465*. — Braunkohlenteerindustrie (Graefe) 1215.

Gewinnung von Cyanverbb. bei der trockenen Dest. von Steinkohle (Grossmann) 111. — Ausscheidung von CO aus Steinkohlengas (Vignon) 112. 838. — Blaugas (Hallock) 455. — Ammoniakabtreibeapp. (Dill) 551*. — Westerwälder Lignitkohle u. ihre Verwendung zur Gaserzeugung (Raupp) 650. — Künstliche u. natürliche Gasreinigungsmassen (Terneden) 651. — Raseneisenerz u. Luxmasse (Becker) 651. 1216; (Lux) 1215. — Abscheidung von Cyan etc. aus Gasgemengen (Otto & Co.) 741*. — Entfernung des H_2S aus dem Gase (Boeßner) 1215. — Kraftgas (Barker, White) 1399*. — Vertikalretorten (Hayman) 1548. — Kraftgas aus wasserreichen Brennstoffen (Gebr. Körting) 1551*. — Abscheidung des Teers aus h. Destillationsgasen (Otto & Co.) 1796*. — Reinigen von Brenngasen (Steinwerke Biesenthal Classen & Merck) 1796*. — Kontinuierliche Entgasung in Vertikalretorten (Woodall) 1899. — Nasse Vergasung in Vertikalretorten (Körting u. Geipert) 2051.

Galizische Petroleumöle zur Darst. des carburierten Wassergases (Teodorowicz) 993. — Verf., um Generatorgas glühsicher zu machen (Kugel) 740*.

Verbrennung von Gasen durch Glühen (Meunier) 112. — Erhöhung des Leitungswiderstandes v. Metallen (Kužel) 361*. — Feine Glühfäden aus Wolfram (Kužel) 361*. — Glühfäden (Wolframlampen-A.-G.) 361*. — Kohlenstofffreie Metallglühfäden (Siemens & Halske) 553*. — Glühkörper aus Wolframmetall (Lux) 553*; (Siemens & Halske) 554*. 919*. — Körper aus den Elementen Cr, Mn, Mo etc. unter Verwendung in kolloidalem Zustand (Kužel) 555*. — Bogenlampenkohlen (Berninger u. Edler) 918. — Glühfäden für elektr. Licht (Siemens & Halske) 997*. — Dünne Wolframfäden (Siemens & Halske) 998*. — Plastische Masse aus Wolframverbb. (Siemens & Halske) 998*. — Erhitzen von Wolfram etc. (Allgem. Elektrizitäts-Ges.) 1078*. — Carburation (Lauret) 1139. — Magnetitbogenlampe (Eminger) 1216. — Glühfäden aus chinesischer Tusche (Rittersberg u. Rubert) 1755*. — Beleuchtungsmessungen (Schumann) 1834. — Elektr. Glühlampenfäden aus Lampenruß (Rittersberg u. Rubert) 1904*. — Metallische Verb. zwischen den Fäden einer Glühlampe u. den Zuleitungs-, bezw. Verteilungsdrähten (Rahtjen) 1904*. — Glühfäden für elektr. Licht aus pulverförmigem Wolframmetall (Siemens & Halske) 1904*. — Beleuchtungswesen (Strache) 2051.

Verss. mit Münchner Kammeröfen u. Vertikalöfen (Drehschmidt) 1216.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch

Digitized by Google

bereiteten Strängen rauchlosen u. rauchschwachen Pulvers (Nikolsky) 276*. — Entzündlichkeit der Schlagwetter durch Stahl und Steinfunken und Einfluß des freien H auf die Grubengase (Volf) 455. — Explosion der Steinkohlen (Dennstedt u. Hassler) 455. — Selbstentzündung und Verwitterung aufgestapelter Braunkohle (Erdmann u. Stoltzenberg) 456. — Wiedergewinnung der Nitriersäure bei der Herst. von Schießbaumwolle etc. (Claeßen) 559. — Sprengstoff aus Trinitroluol etc. (Rudeloff, Allendorf) 999*. — Gelatinöse Nitro-Cellulosepulver (Cyanid-Ges.) 999*. — Schieß- u. Sprengstoffindustrie (de Vries) 1139. — Selbstentzündlichkeit der Steinkohle (Dennstedt u. Bünz) 1304. — Füllmassen für Granaten u. Minen, rauchschwache Schießpulver etc. (Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G.) 1842*. — Chloratsprengstoffe (Lheure) 1848*. — Mikrograph. Struktur der Ballistite (Paternò u. Traetta-Mosca) 1899.

Leder und Gerberei.

Gerbemethode (Meunier u. Seyewetz) 112. — Naphtholgerbung (Weinschenk) 113. — Auf ungarische Art bereitete Leder (Nicolardot) 113. — Gerbstoffe (Cavazza) 355. — Gerbung mittels organ. Verbb. (Meunier u. Seyewetz) 457. — Chemische Vorgänge beim Gerbprozeß (Stiasny) 458. — Gerben mit Metallsalzen (Boehringer Sohn) 465*. — Gerben mit einem Extrakt aus Torf (Payne etc.) 554*. — Naphtholgerbung (Stiasny) 651. — Lederappreturen (Andés) 736. — Chromgerbung (Stiasny) 1216. — Gerbstoffe des kaledonischen Waldes (Thuan) 1305. — Chromgerbung (Abt) 1476. — Beizen von Häuten (Röhm) 1796*. — Leder aus Goldschlägerhäutchen (Weilbier) 1834*. — Verfall des Leders unter dem Einfl. der Verbrennungsgase von Leuchtgas (Lamb) 1834.

Entfärben von Gerbstoffextrakten (Feuerlein) 275*. — Enthaaren mittels schwefliger Säure (Thuau) 1306. — Gerbprozesse (Ricevuto) 1649. — Verbb. aus Tannin und chlorierten, sowie oxydierten Derivaten des Caseins (Knoll & Co.) 1902*.

Verschiedenes.

Patinabildung (Loock) 550. — Treibmittel des Automobils (Warschauer) 651.

Patente.

Seite 113. 209. 271. 355. 458. 550. 652. 737. 838. 919. 994. 1070. 1139. 1217. 1306. 1392. 1476. 1549. 1649. 1705. 1750. 1790. 1834. 1900. 1958. 2051.

Bibliographie.

Seite 124. 216. 467. 743. 1000. 1075. 1143. 1400. 1478. 1551. 1844. 1960.

Digitized by Google

Nr. 1.
S. 1—124.

1908. Bd. 2.
8. Juli.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. I. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. C. Brahm in Charlottenburg. — Dr. O. Brill in London. — Dr. H. Busch in Berlin. — Prof. Dr. M. Dittrich in Heidelberg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Ettold in Leipzig. — Dr. A. Franz in Pankow b. Berlin. — Dr. E. Groschuff in Berlin. — Dr. P. Hahn in Berlin. — Dr. A. Heiduschka in München. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in Göttingen. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. H. Jost in Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. Löb in Berlin. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Augustenberg. — Prof. Dr. J. Meisenheimer in Berlin. — Dr. A. Meusser in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. P. Rona in Berlin. — Prof. Dr. W. A. Roth in Greifswald. — Dr. Roth in Coethen. — Dr. J. Rühle in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Friedenau. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lecier (J. H.), Dampferzeuger 1.
Weiche, Präzisionsaugvorrichtung für Meßpipetten 1.
Dietermann (H.), App. zur Messung der inneren Reibung von Fll. 1.
Stühling (J.) Quecksilberkathode 1.
Levene (P. A.) u. Van Slyke (D. D.), Dest. der Aminosäureester mittels der Geryk-Pumpe 2.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Schtschukarew (A.), Innere Energie gelöster Stoffe 2.
Hinrichs (G. D.), Meßbarkeit der Atomgeww. 2.
Blackman (Ph.), Best. von Dampfdichten 2.
Lehmann (O.), Flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft 3.
Perrin (J.), Molekulare Beweglichkeit und Brownsche Bewegung 3.
Springfeldt (B.), Elektrochemie 4.
Nernst (W.), Theorie des elektrischen Reizes 4.
Girard (P.), Veränderungen der EMK. von Flüssigkeitsketten durch Polarisation an zwischenliegenden Diaphragmen 5.
Bloch (E.), Elektrooptisches Phänomen in Luft, die Staubteilchen in Suspension enthält 5.
Koenigsberger (J.) u. Schilling (K.), Leitfähigkeit einiger fester Substanzen 5.
Weiss (P.), Molekulares Feld und Ferromagnetismus 6.
Stenger (E.) u. Heller (H.), Farbenempfindliche Kollodiumemulsionen 7.
Stenger (E.) u. Leiber (F.), Herst. von farbigen Papierbildern nach Autochromplatten unter Verwendung von Leukobasen 7.
Liesegang (R. E.), Gelatose als Kolloidator 8.
Marckwald (W.), Radioaktivität 8.
Bragg (W. H.) und Madsen (J. P. V.), γ-Strahlen 8.
Regener (E.), Szintillierende Fluorescenz, hervorgerufen durch β-Strahlen 8.

Digitized by Google

Stark (J.), Energetik und Chemie der Bandenspektra 8.
Zeeman (P.), Asymmetrische Tripletts 9.
Voigt (W.), Dissymmetrien Zeemanscher Tripletts 9.
von Antropow (A.), Pulsierende Quecksilber-Wasserstoffperoxydkatalyse 9.

Anorganische Chemie.

Barus (C.), Verhalten von Kernen reinen Wassers 11.
Beaulard (M. F.), Elektrische Dispersion des W. 11.
Bose (E.), Zustand des Wasserdampfes 11.
Trautz (M.), Balsch (E.) u. von Dechend (A.), Sulfurylchloridgleichgewicht 11.
Erfle (H.), Quasielastisch gebundene Elektronen im Heliumatom 12.
Stock (A.) u. Johannsen (O.), Einw. von Ammoniak auf P; Phosphormodifikationen 12.
Erdmann (H.) u. Reppert (R.), Polymere Formen des Arsenmetalles 14.
Lebeau (P.) u. Jolibois (P.), Verbb. des Si und Pd 15.
Henderson (G. G.) u. Galletly (J. C.), Verhalten der Metalle beim Erhitzen in Ammoniak 16.
Brochet (A.), Elektrolyse der Alkalichloride 16.
Foote (H. W.) u. Chalker (W. C.), Polyjodide des K, Rb und Cs 16.
Johnston (J.), Dissoziationsdrucke einiger Metallhydroxyde und -carbonate 17.
Erdmann (H.) u. Van der Smissen (H.), Calcium 18.
D'Ans (J.), Caesiumdicalciumsulfat 19. — Neutrale Tripelsulfate des Ca 19.
Wedekind (E.), Lewis (S. J.) u. Siedentopf, Kolloides Zirkonium 20.
Kreusler (H.), Reines Eisen 20.
Hemsalech (G. A.) u. de Watteville (C.), Spektrum des Fe in der Flamme des Knallgasgebläses 21.
Conroy (J. T.), Absetzungen von Eisensalzen 21.
Bellucci (I.) und de Cesaris (P.), Konstitutionsformeln der Ferronitrosulfüre 21.
Chauvenet (Ed), Thoriumoxyfluorid und Thoriumfluorid 22.
Dubois (A.), Jodmercurate des Th u. Al 22.
Stadeler (A.), Mangan-Kohlenstoff-Legierungen 22.
Starke (H.), Sekundärstrahlen des Ra 23.
Hahn (O.) u. Meitner (L.), Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente 23.
Kleeman (R. D.), γ-Strahlen des Ra 24.
Boltwood (B. B.), Ionium 24.
Pélabon (H.), Verbb. von Silberselenid mit Arsen-, Antimon- und Wismutseleniden 25.
Stansbie (J. H.), Rkk. von Cu, Bi und Ag mit HNO_3 25.
Guertler (W.), Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbb. 25.
Rudolfi (E.), Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbb. 26.
Gutbier (A.) u. Birckenbach (L.), Synthese des Wismutoxyds 26.
Miolati (A.) und Pizzighelli (R.), Komplexe Säuren. Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen 26. — Neutralisation der Phosphorwolframsäure 27.
Barbieri (G. A.), Komplexe Molybdate der seltenen Erden 28.
Defacqz (E.), Wolfram- und Molybdänsilicide 29.
Gewecke (J.), Phosphide des Ti und Zr 29.
Pannain (E.), Silberlegierungen 29.

Organische Chemie.

Henry (L.), Relative Flüchtigkeit gewisser Gruppen gemischter C-Verbb. 30. — Relative Flüchtigkeit verschiedener Essigestergruppen 30.
Auger (V.), Gemischte Trihalogenderivate des Methans 30.
Clarke (L.), Diäthylisopropylmethan 30.
Swarts (F.), Bildungswärme von organ. Fluorverbb. 31. — Chlorierung des Difluoräthylalkohols 32.
Minovici (St.), Cholesterin 32.
Lespieaun. Pariselle, Propargylcarbinol 32.
Spring (W.), Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins 32.
Gutmann (A.), Einw. von Laugen auf Äthylnatriumthiosulfat 32.
Riedel (A.), Kondensationen von Aldol und Crotonaldehyd mit Malonsäure 33. — Einw. von Ammoniak und Aminen auf Cinnamenylacrylsäure etc. 34.
Korschun (G.), Methyl-α-chlorpropylketon 35.
de Haan (T.), Kondensation der β-Diketone mit Harnstoff 35.
v. Sobbe (O.), Palmitinsäurebornylester 36.
Küster (W.), Hämatin 36.
Mumm (O.), Kinetik des Diazoessigesters und das Verdünnungsgesetz 38.
Franchimont (A. P. N.) u. Friedmann (H.), Nitrierung und Acetylierung des Glycinanhydrids etc. 38.
Leuchs (H.) und Geiger (W.), Anhydride von α-Amino-N-carbonsäuren und die von α-Aminosäuren 39.
Leuchs (H.) und Felser (H.), Oxyproline und Synthese von Oxyhygrinsäuren 40.
Delépine (M.), Metallthiosulfocarbamate 42.
Levene (P. A.) u. Mandel (J. A.), Purinbasen 42.
Hofmann (K. A.) und v. Narbutt (J.), Verbb. von Platinchlorür mit Dicyclopendadien 42.
Hofmann (K. A.) u. Wagner (H.), Verbb. von Quecksilbercyanid mit Alkalien und mit HNO_3 43.
Holleman (A. F.) und Euwes (P. C. J.), 1,2,3-Nitrodibrombenzol und Nitrierung des o-Dibrombenzols 44.
Jackson (C. L.) u. Peakes (R. W.), Quecksilbersalze der Nitroaniline 45.
Körner (G.) und Contardi (A.), Einw. von:

Br und Natriumhypobromit auf das m-Nitroanilin etc. 45.
Hantzsch (A.) u. Opolski (St.), Violetter aci-Äther des Hexanitrodiphenylamins 48.
Bülow (C.) und Sproesser (Th.), Primäre Diazokombinationen des Benzyläthyl-m-aminophenols 49.
Léger (E.), Trichlorphenol OH (1), Cl (2,4,6) und seine Umwandlung in chlorierte Chinone 50.
Ley (H.), Müller (F.) und Krafft (P.), Fluorescenzerscheinungen bei Pikrylverbb. 50.
Cousin (H.), Einw. von Cl auf Dithymol 51.
Cousin (H.) u. Hérissey (H.), Dithymol; Einw. von Br 51.
Guyot (A.) u. Pignet (P.), Aminoderivate des o-Dibenzoylbenzols 51.
Sirks (H. A.), Dinitrobenzoesäuren 52.
Anschütz (R.) und Walter (P.), Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure 53.
Kühling (O.), Phenacyldialursäure, -tartronursäure und -isohydantoinsäure 53.
Houben (J.) und Arnold (H. R.), Einw. von Chlormethylsulfat auf Aminogruppen 54.
Houben (J.) und Hahn (A.), Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbb. 56.
Harries (C.), Dihydrotoluol ($\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien) 58.
Harries (C.) und Tank (L.), Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der Glutarsäure 59.
Clover (A. M.), Terpene aus Manila-Elemiharz 60.
Rupe (H.) und Emmerich (F.), Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon 62.
Semmler (F. W.), Elemicin. Ersetzung von Alkyloxygruppen am Benzolkern durch H 63.
Posse (R.), Verbb. des Tetramethyldiaminobenzhydrols mit Methylenderivaten 64.
Guyot (A.) und Pignet (P.), o-Benzylierte Farbstoffe des Triphenylmethans 64.
Tschugajew (L.) u. Chosinsky (N.), Konfigurationsbest. bei α-Dioximen 65.
de Dominicis (A.), Kontrollrk. des Kohlenoxydhämoglobins 66.
Liebermann (C.) u. Lindenbaum (S.), Xanthophansäure 66.
Dahse (W.), Derivate des Resacetophenons 68.
Angeli (A.) u. Marchetti (G.), Umwandlung des Dimethylpyrrols 69.
Korschun (G.), Dimethyl-2,5-äthyl-3-pyrrolcarbonsäureester-4 70.
Harries (C.), Hydantoin und Isomerien bei den Methylhydantoinen 70.
Purvis (J. E.), Absorptionsspektra einiger Derivate des Pyridins und Kollidins 70.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Petrow (W.), Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden 70.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Dementjew (L.), Tetrahydropyronverbb. 71.
Kaufmann (A.) u. Hüssy (H.), Nitrierung des Chinolins etc. 71.
Meigen (W.), Garbe (H.), Merkelbach (W.) u. Wichern (G.), Kondensationsprodd. von Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen 73.
Muraro (F.), Löslichkeit der echten und falschen Chinintannate 75.
Leuchs (H.), Oxydation des Brucins und Strychnins 75.
Maass (E.), Cytisin 77.
Wood (J. T.), Verbb. von Gelatine u. Tannin 77.

Physiologische Chemie.

Rosenack (P.), Süßstoffe des Eupatorium Rebaudianum und des Süßholzes 78.
Weisberg (J.), Linksdrehende Substanz in verdorbenen Rüben 79.
Lewkowitsch (J.), Carapaöl 79.
Henry (Th. A.) u. Auld (S. J. M.), V. cyanhaltiger Glucoside in Futtermitteln 79.
Klempin (P.), Amylolytisches Enzym im Hafer 80.
Nierenstein (M.) und Webster (T. A.), Weiße Mangrove von der Westküste Afrikas 80.
Levene (P. A.) u. Mandel (J. A.), Guanylsäure 80.
Abderhalden (E.), Albumosegehalt des Gesamtblutes, des Plasmas und des Serums 81.
Krimberg (R.), Identität des Novains mit dem Carnitin 81.
Nerking (J.), Verteilung des Lecithins im tierischen Organismus 81. — Knochenmark 82.
de Jager (L.), Rk. des Harnes 83.
Abelous (J. E.) u. Bardier (E.), Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen des normalen Harns 83.
Michaelis (L.) u. Ehrenreich (M.), Adsorptionsanalyse der Fermente 83.
Jacoby (M.), Nachweis des Trypsins 83. — Einw. von Trypsin auf Serum 84.
Ostwald (Wo.), Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen 84.
Gigon (A.) u. Rosenberg (T.), Einw. des Mangan- und Eisensulfats auf diastatische Fermente 84.
Battelli (F.) u. Stern (L.), V. der Antikatalase im Tierorganismus 85.
Gaßmann (Th.), Chemische Unters. der Zähne 85.
v. Bunge (G.), Kochsalzsurrogate der Negerstämme 85.
Orgler (A.), Bedeutung der Kalksalze, Verwertbarkeit verschiedener Formen des Nahrungskalkes 85.
Kusumoto (Ch.), Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn nach Einführung von Salicin in den Körper des Hundes 86.
Bernstein (J.), Temperaturkoeffizienten der Muskelenergie; Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung kolloidaler Lsgg. 86.
Jappelli (G.), Speichelvarietäten und Einfluß des Reizungsortes auf die physiko-

chemischen Eigenschaften des Unterkieferspeichels 87.
Stoeltzner (W.), Bedeutung des Ca für das Knochenwachstum 87.
Meltzer (S. J.) u. Auer (J.), Antagonistische Wirkung des Ca auf den hemmenden Einfluß des Mg 87. — Vergleich der Wirkung des Sr mit der Ca- und Mg-Wirkung 87.
Bancroft (F. W.), Wirkungsweise der salinischen Abführmittel 87.
Zuntz (N.), Spezifisch-dynamische Wirkung der Eiweißstoffe 88.
Blumenthal (F.) und Herschmann (F.), Atoxyl- und Anilinvergiftung 88.
Magnus (R.), Wirkung kleinster Atropinmengen auf den Darm 88.
Zimmern (A.) u. Turchini (S.), Wärmewirkungen von hochfrequenten Strömen auf den Organismus 88.
Omi (K.), Verhalten des Salicins im Organismus 89.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Magnus (R.), Best. des Angriffspunktes eines Giftes durch antagonistische Giftvers. 89.
Siegfeld (M.), Zus. des Butterfettes 89.
Gorini (C.), Krankheit im Gorgonzolakäse 89.
Seifert (W.), Fehler und Krankheiten des Weines 89.
Gardrat (A.), Zus. der Weindestillationsprodd. etc. 89.
Matthes (H.) u. Rohdich (O.), Gehalt der Kakaobohnen an lösl. Kieselsäure 90. — Unverseifbare Bestandteile der Kakaobutter 90.
Stollwerk Gebr. A.-G., Puderkakao 90.
Matthes (H.), Puderkakao 90.
Heiduschka (A.) u. Herb (O.), Kakaofett 90.
Barschall (H.), Molekulargewicht des im Koniferenhonig vorkommenden Dextrins 91.
Köpcke (P.), Verdorbenes Pflaumenmus 91.

Agrikulturchemie.

Fraps (G. S.), Ammoniaklösliche Phosphorsäure des Bodens 92.
Söderbaum (H. G.), Vegetationsvers. mit gefälltem Calciumphosphat 92.

Mineralogische und geologische Chemie.

Marcusson (J.), Die opt.-akt. Bestandteile des Erdöles 92.
Spring (W.), Ursprung der grünen Nuancen der natürlichen Wasser 93.
Muñoz del Castillo (J.), Radioaktivität der Quellen des Lerez 93.
Henriet (H.) u. Bonyssy (M.), Ursprung des atmosphär. Ozons und Schwankungen der Kohlensäure der Luft 93.
Smirnow (D.), Täglicher Gang des Potentialgefälles 94.

Analytische Chemie.

Pleissner (M.), Tauchelektrode 94.
Wefers-Bettink (H.), Auswaschen voluminöser Ndd. 95.
Bratkowski (W.), Colorimetrische Methoden 95.
Carrasco (O.) u. Belloni (E.), Elementaranalyse 95.
Klimont (J.), Zus. von Steinkohlen 95.
Valeton (J. J. P.), Rkk. der Pentathionsäure in wss. Lsg. 96.
Knecht (E.), Volumetr. Best. der Chlorate 96.
Richmond (H. D.), Stickstofffaktor für Casein 96. — Stickstoffbest. von Triazostickstoff 96.
Purvis (J. E.) und Courtauld (R. M.), Grenzen der Nitratbest. mit dem Kupfer-Zinkpaar 97.
Gemmell (W.) u. Archbutt (S. L.), Best. des P in Phosphorzinn 97.
Wörner (E.), Best. des P in Phosphorölen 97.
Frion (P.) Mitreißen löslicher Körper durch Ndd. 98.
Pozzi-Escot (M. E.), Rasche Best. des Ni in Ggw. von Co im unbest. Verhältnis 98. — Mikrochem. Nachw. des Ni 98. — Best. des Ni und Co in einer Lsg., die frei ist von andern Elementen 99. — Best. des Ni in Gemischen mit Co und allen Elementen, die durch H_2S in saurer Lsg. nicht niedergeschlagen werden 99. — Nachw. des Ni in Ggw. aller Elemente, die durch H_2S in saurer Lsg. nicht niedergeschlagen werden 99. — Best. des Ni 99. — Volumetr. Best. der Weinsäure in den Weinsteinen und Weinhefen 101.
Tatlock (R. R.) u. Thomson (R. T.), Blei in Weinstein etc. 100.
Wefers-Bettink (H.), Entfernung von Cu aus zuckerhaltigen Fll. 100.
Pannain (E.), Analyse der Bäder für Galvanoplastik 100.
Trummer (J.), Milchsäurebest. 101.
Jessen-Hansen (H.), Zuckerbest. 101.
Ling (A. R.) u. Jones (G. C.), Best. reduzierender Zucker 101.
Ling (A. R.) und Rendle (Th.), Best. von Sucrose und Invertzucker in Mischungen 102.
Tschaplowitz (F.), Kakaobewertung 102.
Vandam (L.), Nachw. von F-Verbb. in Weinen 103.
Vitali (D.), Abrastol 103.
Parker (J. G.) u. Hough (A. T.), Normalmachen von Hautpulver 104.
Procter (H. R.), Gerbstoffanalyse 104.
Van Rijn (W.), Filtrieren von Agarnährböden für Bakterien 104.
Vaillant (Ch.), Feststellung mittels der Radiographie, ob ein für totgeboren erklärtes Kind gelebt oder nicht gelebt hat 104.
Utz (F.), Verbandmaterialien 105.

Technische Chemie.

Stange, Elektrochem. Industrie 105.
v. Buchka u. Renk, Verunreinigung der Orla und Kötschau durch gewerbliche Abwässer 105.
Rubner u. v. Buchka, Ableitung cyan-

Digitized by Google

haltiger Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau in die Elbe 105.
Oddo (G.), Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation 106.
Zulkowski (K.), Erforschung der hydraulischen Bindemittel 107.
Feise (B.), Titan als Zusatz zum Gußeisen 107.
Stahl (W.), Verbrennungs-, Überhitzungs- und Korrosionserscheinungen an Cu etc. 107.
Guertler (W.), Elektr. Leitungswiderstand der Metallegierungen 107.
Njemirovsky (St.), Hydroschweflige Säure und deren Einw. auf Zuckerlsgg. 108.
Weisberg (J.), Schweflige Säure in der Zuckerfabrikation 108. — Pektinstoffe der Zuckerrübe 108.
Votruba (K.), Entsäuern der Weine 109.
Eisenstein (A.) und Rosauer (O.), Rohfette der Stearinindustrie 110.
Rivals, Analytische Charaktere der Copraöle 110.
Pelet-Jolivet (L.), Färbung und Adsorption 111.
Grossmann (J.), Gewinnung von Cyanverbb. bei der trocknen Dest. der Steinkohle 111.
Vignon (L.), Entfernung des CO aus dem Steinkohlengas 112.
Meunier (J.), Verbrennung der Gase durch Glühen; Gaskohäsion 112.
Meunier (L.) und Seyewetz (A.), Gerbemethode 112.
Nicolardot (P.), Auf ungarische Art bereitete Leder 113.
Weinschenk (A.), Naphtholgerbung 113.

Patente.

Hirschmann (W. A.), Altern alkoholischer Fll. 113*.
Cassella (L.) & Co., Alkalilösl. Präparate von Sulfinfarbstoffen 114*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Thioindigweißsg. 114*.
Hagemann (G.), Überführung leicht brennbarer, flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Petroleum in feste Form 114*.
Gminder (E.), Lösen von festen Körpern in Fll. 115*.
Elworthy (W.), App. zur Darst. von Ozon 115*.
Gesellschaft für Stickstoffdünger, Gewinnung von Ammoniak 115*.
Rink (J. J.), Auswaschvorrichtung für Amalgame 116*.
Carlson (C. P.), Flügelrad-Verdunstungsapp. 116*.
Rinman (E. L.), Tonerdeverbb. 116*.
Puls (K.), Krug (K.) und Norddeutsche Chemische Fabrik in Harburg, Barium- und Strontiumnitrat 117*.
Chemische Fabrik Buckau, Elektrolyt. Oxydation von Chromsulfatlaugen zu Chromsäure 118*.
Westinghouse Metal Filament Lamp. Co. ltd., Wolframdioxyd 118*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Ester der Cellulose mit Fettsäuren 118*.
Coulin (P.), Citralhydrat 119*. — Isomeres des Citralhydrats 120*.
Kalle & Co., 3-Oxy(1)-thionaphthencarbonsäure und 3-Oxy(1)thionaphthen 119*. — 3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure 119*.
Sulzberger (N.), Verbb. des Chlorals mit Säureamiden 120*.
Claessen (C.), Polyglyeerine 120*.
Société Pagès Camus et Co., Aceton 121*.
Bergell (P.), Doppelverb. aus Coffein und Lithiumbenzoat 121*.
Riedel (J. D.), Aminoalkohole 121*.
Schröder (H.), Herst. von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers 122*.
Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Chromierbare, blauviolette Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe 123*.
Heinel (C.), Best. des Feuchtigkeitsgehalts von Luft u. Gasen unter dem Eispunkt 123*.

Bibliographie 124.

Namenregister.

Abderhalden, E. 81.
Abelous, J. E. 83.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 118.
Angeli, A. 69.
Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy 123.
Anschütz, R. 53.
von Antropow, A. 9.
Archbutt, S. L. 97.
Arnold, H. R. 54.
Auer, J. 87.
Auger, V. 30.
Auld, S. J. M. 79.
Baisch, E. 11.
Bancroft, F. W. 87.
Barbieri, G. A. 28.
Bardier, E. 83.
Barschall, H. 91.
Barus, C. 11.
Battelli, F. 85.
Beaulard, M. F. 11.
Belloni, E. 95.
Bellucci, I. 21.
Bergell, P. 121.
Bernstein, J. 86.
Birckenbach, L. 26.
Blackman, Ph. 2.
Bloch, E. 5.
Blumenthal, F. 88.
Boltwood, B. B. 24.
Bonyssy, M. 93.
Bose, E. 11.
Bragg, W. H. 8.
Bratkowski, W. 95.
Brochet, A. 16.
v. Buchka 105.
Bülow, C. 49.
v. Bunge, G. 85.
Carlson, C. P. 116.
Carrasco, O. 95.
Cassella, L. & Co. 114.
de Cesaris, P. 21.
Chalker, W. C. 16.
Chauvenet, E. 22.
Chem. Fabrik Buckau 118.
Chosinsky, N. 65.
Claessen, C. 120.
Clarke, L. 30.
Clover, A. M. 60.
Conroy, J. T. 21.
Contardi, A. 45.
Coulin, P. 119. 120.
Courtauld, R. M. 97.
Cousin, H. 51.
Dahse, W. 68.
D'Ans, J. 19.
von Dechend, A. 11.
Defacqz, E. 29.
Delépine, M. 42.
Dementeyew, L. 71.
Determann, H. 1.
Doebner, O. 33.
de Dominicis, A. 66.
Dubois, A. 22.

Ehrenreich, M. 83.
Eisenstein, A. 110.
Elworthy, W. 115.
Emmerich, F. 62.
Erdmann, H. 14. 18.
Erfle, H. 12.
Enwes, P. C. J. 44.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 114.
Feise, B. 107.
Felser, H. 40.
Foote, H. W. 16.
Fosse, R. 64.
Franchimont, A. P. N. 38.
Fraps, G. S. 92.
Friedmann, H. 36.
Frion, P. 98.
Fuchs, K. 36.
Gardrat, A. 89.
Galletly, J. C. 15.
Garbe, H. 73.
Gaßmann, T. 85.
Geiger, W. 39.
Gemmell, W. 97.
Gesellschaft für Stickstoffdünger 115.
Gewecke, J. 29.
Gigon, A. 84.
Girard, P. 5.
Gminder, E. 115.
Gorini, C. 89.
Grossmann, J. 111.
Guertler, W. 25. 107.
Gutbier, A. 26.
Gutmann, A. 32.
Guyot, A. 51. 64.
de Haan, T. 35.
Hagemann, G. 114.
Hahn, A. 56.
Hahn, O. 23.
Hantzsch, A. 48.
Harries, C. 58. 59. 70.
Heiduschka, A. 90.
Heinel, C. 123.
Heller, H. 7.
Hemsalech, G. A. 21.
Henderson, G. G. 15.
Henriet, H. 93.
Henry, L. 30.
Henry, Th. A. 79.
Herb, O. 90.
Hérissey, H. 51.
Herschmann, F. 88.
Hinrichs, G. D. 2.
Hirschmann, W. A. 113.
Hofmann, K. A. 42. 43.
Holleman, A. F. 44.
Hóuben, J. 54. 56.
Hough, A. T. 104.
Hüssy, H. 71.
Jackson, C. L. 45.
Jacoby, M. 83. 84.
de Jager, L. 83.
Jappelli, G. 87.
Jessen-Hansen, H. 101.
Johannsen, O. 12.
Johnston, J. 17.
Jolibois, P. 15.
Jones, G. C. 101.
Kalle & Co. 119.
Kaufmann, A. 71.
Kleeman, R. D. 24.
Klempin, P. 80.
Klimont, J. 95.
Knecht, E. 96.
Koenigsberger, J. 5.
Köpcke, P. 91.
Körner, G. 45.
Korschun, G. 35. 70.
Krafft, P. 51.
Kreusler, H. 20.
Krimberg, R. 81.
Krug, K. 117.
Kühling, O. 53.
Küster, W. 36.
Kusumoto, Ch. 86.
Lebeau, P. 15.
Léger, E. 50.
Lehmann, O. 3.
Leiber, F. 7.
Lespieau 32.
Lester, J. H. 1.
Leuchs, H. 39. 40. 75.
Levene, P. A. 2. 42. 80.
Lewis, S. J. 20.
Lewkowitsch, J. 79.
Ley, H. 50.
Liebermann, C. 66.
Liesegang, R. E. 8.
Lindenbaum, S. 66.
Ling, A. R. 101. 102.
Mass, E. 77.
Madsen, J. P. V. 8.
Magnus, R. 88. 89.
Mandel, J. A. 42. 80.
Marchetti, G. 69.
Marckwald, W. 8.
Marcusson, J. 92.
Matthes, H. 90.
Meigen, W. 73.
Meitner, L. 23.
Meltzer, S. J. 87.
Merkelbach, W. 73.
Meunier, J. 112.
Meunier, L. 112.
Michaelis, L. 83.
Minovici, St. 32.
Miolati, A. 26. 27.
Müller, F. 51.
Mumm, O. 38.
Muñoz del Castillo, J. 93.
Murare, F. 75.
v. Narbutt, J. 42.
Nerking, J. 81. 82.
Nernst, W. 4.
Nicolardot, P. 113.
Nierenstein, M. 80.
Njemirovsky, St. 108.
Norddeutsche Chemische Fabrik in Harburg 117.
Oddo, G. 106.
Omi, K. 89.
Opolski, St. 48.
Orgler, A. 85.
Ostwald, Wo. 84.
Pannain, E. 29. 100.
Pariselle 32.
Parker, J. G. 104.
Peakes, R. W. 45.
Pélabon, H. 25.
Pelet-Jolivet, L. 111.
Perrin, J. 3.
Petrenko-Kritschenko, P. 70. 71.
Petrow, W. 70.
Pignet, P. 51. 64.
Pizzighelli, R. 26. 27.
Pleissner, M. 94.
Possi-Escot, M. E. 98. 99. 101.
Procter, H. R. 104.
Puls, K. 117.
Purvis, J. E. 70. 97.
Rasenack, P. 78.
Regener, E. 8.
Rendle, Th. 102.
Renk 105.
Reppert, R. 14.
Richmond, H. D. 96.
Riedel, A. 33. 34.
Riedel, J. D. 121.
Rink, J. J. 116.
Rinman, E. L. 116.
Rivals 110.
Rohdich, O. 90.
Rosauer, O. 110.
Rosenberg, T. 84.
Rubner 105.
Rudolfi, E. 26.
Rupe, H. 62.
Schilling, K. 5.
Schröder, H. 122.
Schtschukarew, A. 2.
Seifert, W. 89.
Semmler, F. W. 63.
Seyewetz, A. 112.
Siedentopf, 20.
Siegfeld, M. 89.
Sirks, H. A. 52.
Smirnow, D. 94.
Société Pagès Camus et Co. 121.
v. Sobbe, O. 36.
Söderbaum, H. G. 92.
Springfeldt, B. 4.
Spring, W. 32. 93.
Sprocesser, Th. 49.
Stadeler, A. 22.
Stahl, W. 107.
Stange 105.
Stansbie, J. H. 25.
Stark, J. 8.
Starke, H. 23.
Stenger, E. 7.
Stern, L. 85.
Stock, A. 12.
Stoeltzner, W. 87.
Stollwerk, (Gebr.) A.-G. 90.
Stübling, J. 1.
Sulzberger, N. 120.
Swarts, F. 31. 32.
Tank, L. 59.
Tatlock, R. R. 100.
Thomson, R. T. 100.
Trauts, M. 11.
Trummer, J. 101.
Tschaplowitz, F. 102.
Tschugajew, L. 65.
Turchini, S. 88.
Utz, F. 105.
Vaillant, Ch. 104.
Valeton, J. J. P. 96.
Vandam, L. 103.
Van Rijn, W. 104.
Van Slyke, D. D. 2.
Van der Smissen, H. 18.
Vignon, L. 112.
Vitali, D. 103.
Voigt, W. 9.
Votruba, K. 109.
Wagner, H. 43.
Walter, P. 53.
de Watteville, C. 21.
Webster, T. A. 80.
Wedekind, E. 20.
Wefers-Bettink, H. 95. 100.
Weinschenk, A. 113.
Weisberg, J. 79. 108.
Weiss, P. 6
Westinghouse Metal Filament Lamp. Co. ltd. 118.
Wichern, G. 73.
Wörner, E. 97.
Woithe 1.
Wood, J. T. 77.
Zeeman, P. 9.
Zimmern, A. 88.
Zulkowski, K. 107.
Zuntz, N. 88.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52

JAN 14 1931

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 1.** **8. Juli.**

Apparate.

J. H. Lester, *Versuchsform eines Dampferzeugers mit Gasheizung.* In ein Kupferrohr von 50 cm Länge und 4,8 mm innerer Weite läßt man an dem einen Ende ein aus Luft und Leuchtgas im richtigen Mengenverhältnis hergestelltes Gasgemisch unter einem gewünschten Druck einströmen, das dicht neben der Eintrittsstelle elektrisch entzündet wird. Um dieses als Verbrennungskammer dienende Rohr liegt ein Mantelrohr, das vom inneren Rohr nur 1,6 mm entfernt ist. Durch diesen engen Zwischenraum fließt W. dem verbrennenden Gase entgegen u. nimmt alle Verbrennungswärme auf, so daß höchstens 5% verloren gehen. Bei etwas längerer Röhre kann die Vorrichtung als Calorimeter verwendet werden. Im Verbrennungsrohr kann durch Druckregulierung eine 20 cm lange Flamme erzielt werden; die Verbrennungsgase sollen nicht mehr als 0,5% Sauerstoff oder Kohlenoxyd enthalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 433—34. 15/5. [7/2.*].) FRANZ.

Wolthe, *Eine Präzisionssaugvorrichtung für Meßpipetten.* Die Vorrichtung soll für das Arbeiten mit besonders giftigem, infektiösem oder ekel erregendem Material dienen, ferner um geringe Mengen von Fll. dosiert aufsaugen u. ausfließen zu lassen, zum restlosen Abheben von Fll., die über Bodensätzen stehen und zum genauen Bestimmen der Tropfengröße. Die Saugvorrichtung besteht aus einer kleinen, etwa 5—7 ccm fassenden Spritze, die an der Pipette mittels U-förmigen Ansatzrohres und seitlich an ihrer Fassung angebrachten federnden Haltern fest und doch leicht auslösbar verbunden wird. Die Vorrichtung läßt sich an jede Meßpipette für Auslauf anbringen; sie wird von der Firma PAUL ALTMANN in Berlin angefertigt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 401—4. Mai.) PROSKAUER.

H. Determann, *Ein einfaches, stets gebrauchfertiges Instrument zur Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten.* Der für physiologische Zwecke konstruierte App. ist für alle Unterss. brauchbar. An die Glascapillare schließen sich nach beiden Enden sanduhrförmige Meßgefäße, die genau das gleiche Volumen haben, an die Gefäße wieder zum Füllen dienende Capillaren, ebenfalls vom gleichen Volumen. Das Viscosimeter ist mit einem Wassermantel umschlossen, das ein Thermometer enthält. Der App. ist in einer Gabel leicht drehbar montiert, so daß man mit derselben Menge Fl. schnell hintereinander mehrmals messen kann. Man eicht den App. mit W. von etwa 20° (lineare Interpolation bei kleinen Temperaturdifferenzen). Der App. ist von B. B. CASSEL-Frankfurt a/M. zu beziehen. (Physikal. Ztschr. **9**. 375—76. 1/6. [30/3.].) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stübling, *Quecksilberkathode für elektrolytische Zwecke.* Quecksilber geht nicht durch enge Maschen eines Netzes oder Siebes hindurch. Das Netz, Sieb oder dergl. darf selbst nicht leiten. Verschiedene Zellen mit solchen Quecksilberkathoden werden beschrieben und abgebildet. Z. B. wird die Kathode (Boden einer einsetz-

Digitized by Google

baren Zelle) oberhalb der Anode angebracht, die Kathode mit W. überschichtet. Die Ränder des Siebes werden, damit die Quecksilberschicht dort nicht zu dünn wird, aus Eisenblech, das mit Na-Amalgam plattiert ist, angefertigt. Auch kann man die Kathode als senkrechte Scheidewand, die die Zelle in zwei Kompartimente teilt, montieren. Etwas Amalgam an den mit Hg gefüllten Aussparungen des Diaphragmas gibt dem Hg mehr Halt. Solche und ähnliche Zellen eignen sich z. B. zur Darst. von NaOH aus NaCl-Lsgg. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 31—33. Mai. Zürich.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. A. Levene u. D. D. Van Slyke, *Zur Methodik der Destillation der Aminosäureester mittels der Geryk-Pumpe.* Vff. erhalten ein hohes Vakuum, indem sie die Dämpfe mittels H_2SO_4 adsorbieren. Das Gefäß, das sonst zum Einstellen in fl. Luft gebraucht wird, ist erst mit Glaswolle und dann mit H_2SO_4 gefüllt und steht in einer Kältemischung. Die Dest. wird, wie üblich, bis 70—80° bei 10 bis 12 mm Druck mit der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und dann mit der GERYK-Pumpe fortgesetzt. Auf diese Weise werden 0,4—0,25 mm Druck erreicht. (Biochem. Ztschr. **10**. 214. New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research.) RONA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Schtschukarew, *Über die innere Energie gelöster Stoffe.* (I. Mitteilung.) Vf. hat seine Unterss. über die Änderung der Energie gasförmig-flüssiger Systeme in der Nähe ihrer kritischen Temperatur auch auf fl. Phasenpaare ausgedehnt und kommt dabei für Phenol-Wasser zu folgenden Schlüssen: 1. Die Kurven der inneren Energie des im W. gelösten Phenols sind bei Temperaturen höher als seine kritische Lösungstemperatur, nach der Seite der Abszissenachse konvex. — 2. Ihre Krümmung vermindert sich bei der Annäherung an die kritische Lösungstemperatur. — 3. Bei dieser stellt sich die Abhängigkeit der inneren Energie des gelösten Phenols von seiner Konzentration als eine der Abszissenachse fast parallele Gerade dar. — 4. Daraus folgt, daß bei dieser Temperatur $\frac{dE}{dC} = 0$, wenn E die Energie u. C die Konzentration bedeuteten, d. h., daß die Mischungswärme der verschieden kons. Phenollsgg. bei dieser Temperatur gleich Null ist. — 5. Man kann daraus die innere Energie der Phenol-Wasserlsgg. als additive Größe $E_W + n E_{Ph}$ darstellen, wo n die Zahl der Mole Phenol auf ein Mol W. bedeutet. Nimmt man $E_W = 877{,}6$ für das Intervall 69—20°, so ist $E_{Ph} = 5500$. Die direkten Messungen der Energie des reinen Phenols für dasselbe Intervall geben nur 4437 u. 4460, also im Mittel 4450 pro Mol. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 601—6. 28/4. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Phys. Inst. Lab. Prof. LUGININ.) LEIMBACH.

G. D. Hinrichs, *Über die Meßbarkeit der Atomgewichte* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 715; C. **1907**. II. 1959; Moniteur scient. [4] **21**. II. 733; **22**. I. 155; C. **1907**. II. 1958; **1908**. I. 1240). Vf. rekapituliert seine Methode der Berechnung der Atomgewichte und die auf diese Weise erhaltenen Resultate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 971—73. 11/4.*) GROSCHUFF.

Philip Blackman, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdichten.* (III. Teil.) Vgl. Teil I. u. II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 768. 881; C. **1908**. I. 1514. 1515. Bei Ausführung der beschriebenen Methode ergibt sich eine Fehlerquelle dadurch, daß beim Anheizen des Vergasungsrohres vom Hg zurückgehaltene

Digitized by Google

Luftblasen in den Gasraum steigen; man trägt diesem Umstande dadurch Rechnung, daß man, nach Beendigung des Vers., das über dem Hg befindliche Gasvolumen bei Zimmertemperatur nochmals abliest. Es ergibt sich in der Regel eine Vergrößerung um 0,1—0,4 ccm. — Der App. gestattet, kleine Quantitäten Substanz weit unterhalb ihres normalen $Kp._{760}$ im partiellen Vakuum zu vergasen. Für genaue Messungen müssen Korrekturen angebracht werden; für das Volumen des Wägegläschens + Substanz bei der Ablesung des Luftvolumens; für das Volumen des Wägegläschens beim Bestimmen des Rauminhaltes nach dem Vergasen; ferner für den Dampfdruck des Hg oberhalb 100°, für die Krümmung des Hg-Meniscus und für die Ausdehnung des Glases und des Hg. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln läßt sich das Verf. auch zur *Gewichtsbest. der Komponenten eines Gemisches zweier Substanzen* oder zur Feststellung von Verunreinigungen in einer gegebenen Substanz verwerten; es müssen nur die DD. der Komponenten und ihr Gesamtgewicht bekannt sein. Vf. gibt eine Gleichung, mittels deren man direkt den gesuchten Prozentgehalt aus den beobachteten Daten berechnen kann. Einige angeführte Beispiele, deren Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt sind, zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1588—91. 23/5. [25/3.] London N. E. HACKNEY Technical Institute.) JOST.

O. Lehmann, *Flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft.* Das *Lecithin* ist eines der schönsten Demonstrationsobjekte für flüssige Krystalle, wenn man als Lösungsmittel nicht absol., sondern etwas wasserhaltigen A. nimmt. Es entspricht in seinem Verhalten dem Ammoniumoleat. Mit stärkerem Wasserzusatz erhält man Myelinformen. Solche entstehen also auch in einer homogenen Lsg., nicht nur an der Grenze zweier Lsgg. Lecithin ist in A. l., in W. unl., in einem Gemisch beider scheidet sich beim Abkühlen der Überschuß an den bereits vorhandenen Tropfen aus. Jeder Tropfen überzieht sich mit einer gleichmäßigen flüssig-krystallinischen Haut, in der die optische Achse überall radial steht. Ein hohler, fl. Sphärokrystall zeigt daher in jeder Lage ein schwarzes Achsenkreuz. Auch die B. bakterienartiger Stäbchen ist leicht zu erklären. Die vielgestaltigen Erscheinungen sind Wrkgg. der Gestaltungskraft im Verein mit der Oberflächenspannung.

Die übrigen Fälle, in denen Myelinformen beobachtet sind, werden durchgesprochen (z. B. beim Mischen von Fettsäuren, Glycerin und Cholesterin). Die B. von Myelinformen ähnelt der B. der Pseudopodien bei Amöben. Die Myelin bildenden Stoffe sind im Protoplasma enthalten. Die Gestaltungskraft spielt auch bei den Protoplasmabewegungen mit. Die kontraktilen Formelemente sind durchweg positiv einachsig doppelbrechend. Die Umlagerung der Teilchen, die die Bewegung herbeiführt, muß chemischen Ursprungs sein, wie die Energie der Muskelarbeit. Der Gedanke wird weiter ausgeführt (Umwandlung der Moleküle infolge eines vom Nerven abgeschiedenen Katalysators, Rückbildung bei der Erschlaffung). Die Quellung beruht nicht auf einfachem Eindiffundieren von W. in die Poren der Waben, sondern auf der B. eines Hydrats. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 321—30. 15/5. [13/4.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jean Perrin, *Die molekulare Beweglichkeit und die Brownsche Bewegung.* Nach Zentrifugieren einer Gummiguttemulsion u. Verdünnung des abzentrifugierten Teiles konnte Vf. bei Dunkelfeldbeleuchtung die kolloidalen Körner in verschiedenen Niveauhöhen zählen. Er fand mit steigender Niveauhöhe geometrische Zunahme der Teilchen u. eine Gleichgewichtsverteilung, die dem eines unter der Wrkg. der Schwere im Gleichgewicht befindlichen Gases entspricht. Durch theoretische (cf. Original) Erwägungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß die mittlere kinetische Energie eines

Digitized by Google

kolloidalen Teilchens gleich ist der eines Moleküls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 967—70. [11/5.*].) LÖB.

B. Springfeldt, *Die Elektrochemie im Jahre 1907.* Forts. von Elektrochem. Ztschr. **14**. 206. 254; C. **1908**. I. 789. 1444. Die Erzeugung bestimmter Prodd. wird meist nach den Patentanmeldungen kurz beschrieben. Erwähnt sei folgendes: O. URBACH elektrolysiert zur Darst. von *Wasserstoffperoxyd* reine H_2SO_4 (D. 1,4 bis 1,5) mit oder ohne Zusatz. Das H_2O_2 wird nach einiger Zeit bei niedriger Temperatur u. niedrigem Druck überdestilliert, die S. wieder benutzt. E. A. ALLEN befördert bei der Elektrolyse mit Quecksilberkathode das Amalgam durch einen Dampf- oder Heißwasserstrahl aus der Zelle in den Zersetzungsraum, wodurch das Amalgam rasch zers. und der Widerstand der Zelle infolge der Erwärmung herabgesetzt wird. LANTHOFFER (Poissy) kombiniert bei der Herst. reiner *Carbide* einen Lichtbogenofen zur Herst. und einen Widerstandsofen zum Dünnflüssigschmelzen des Carbids. Bei jedem Abstich tritt ein Wechsel der Erhitzungsart durch andere Elektrodeneinstellung ein. E. F. PRICE schließt den Carbidofen nach unten durch einen fahrbaren, leicht auszuwechselnden Tiegel mit glatten Dichtungsflächen ab. Dadurch werden die Übelstände beim Abzapfen umgangen. THE BRITISH THOMSON-HOUSTON COMPANY stellt *Bor* durch Erhitzen von Verbb., namentlich Bornitrid, dar (Widerstandsofen; 1500—2000°). Das Bor leitet und schm. ohne Verflüchtigung. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 8—13. April.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Nernst, *Zur Theorie des elektrischen Reizes.* Der Körper ist gegen relativ starke Wechselströme hoher Frequenz unempfindlich (obwohl sie durch den Körper hindurchgehen), weil die durch sie verursachten Konzentrationsänderungen gering werden. Das Gesetz des Vfs., das den Zusammenhang zwischen Frequenz und physiologischem Reiz darstellt, ist häufig und genau bestätigt gefunden. Die zur Reizung erforderliche Stromstärke steigt der Quadratwurzel aus der Wechselzahl proportional. Das Gesetz ist auch auf die Wrkg. von Stromstößen anzuwenden, so daß wir eine exakte Theorie der sogenannten „Momentanreize" besitzen. Der Sitz des elektrischen Reizes sind die halb durchlässigen Membranen, an denen Konzentrationsänderungen auftreten müssen, die durch Diffusion wieder kompensiert werden. Bei langsam gesteigertem Gleichstrom verträgt das Objekt indessen Ströme, die bei momentanem Schließen sofort erregend wirken würden. Das läßt sich durch eine Art Akkommodation erklären, einen chemischen Umsatz, etwa in der Protoplasmahaut, der durch die Änderung der Konzentration an der Grenzfläche ausgelöst wird. Durch diese Arbeitshypothese ließe sich die „Öffnungserregung" ungezwungen erklären. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Akkommodation mit der Temperatur stark wächst, wird das Gültigkeitsgebiet des Quadratwurzelgesetzes mit steigender Temperatur kleiner.

Aus der Anschauung des Vfs. erklärt es sich, daß der rasch ansteigende Öffnungsstrom des Induktoriums stärker wirkt als der langsamere Schließungsstrom, bei dem der rückwirkende Prozeß der Diffusion mehr zur Geltung kommt.

Die Differentialgleichung wird für verschiedene Fälle integriert, und die bisherigen Messungen mit Wechselströmen werden diskutiert. Das Quadratwurzelgesetz gilt für jede einzelne Stromquelle. Die Zahl der Schwingungen schwankt bei den Messungen zwischen 8 und 4500. Mit abnehmender Frequenz kommt man mitunter in das Akkommodationsgebiet.

Der von einer singenden Bogenlampe gelieferte Wechselstrom hat einen zu komplizierten Stromverlauf, als daß die Formel des Vfs. anwendbar wäre. Es ist leicht möglich, daß bei sehr hohen Frequenzen die nötigen Stromstärken rascher

Digitized by Google

anwachsen als der Quadratwurzel aus der Wechselzahl entspricht, doch ist das Gültigkeitsgebiet des Gesetzes jedenfalls sehr groß.

Für Stromstöße muß die der Reizschwelle entsprechende Stromstärke mit der Wurzel aus der Zeit multipliziert eine Konstante ergeben. Das ist in der Tat der Fall. Doch gibt es auch hier für länger dauernde Stromstöße ein Akkommodationsgebiet, das mit steigender Temperatur größer wird.

Der Vf. hat früher die Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Lösungsmitteln im Sinne der Vorstellung von halbdurchlässiger Membran u. angrenzender Lsg. behandelt. Nach OSTWALD kann man nur von Membranen sprechen, die für gewisse Ionen durchlässig oder undurchlässig sind. Beide Anschauungen gehen nicht zusammen. Wenn z. B. eine Benzolschicht für Benzoesäure durchlässig ist, für ein Salz nicht, so rührt das von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit des nicht dissoziierten Anteiles her. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **122**. 275—314. 9/4.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Pierre Girard, *Veränderungen der elektromotorischen Kraft von Flüssigkeitsketten durch Polarisation an zwischenliegenden Diaphragmen.* Wenn eine aus zwei Lagg. c_1 u. c_2 gebildete Flüssigkeitskette die EMK. p besitzt, so sinkt dieselbe bei Zwischenschaltung eines Diaphragmas aus $CrCl_3$ oder eines Tondiaphragmas auf p'. Befindet sich $CrCl_3$ in einem umgekehrten U-Rohr, und findet man $p > p'$, so kehrt sich das Verhältnis um, wenn man das zuerst in c_1 tauchende Ende des Diaphragmenrohres nun in c_2 und umgekehrt taucht, u. zwar ist dann $p' - p$ gleich dem zuerst beobachteten $p - p'$. Vf. sucht eine Erklärung durch die Auffassung der Diaphragmen als capillarer Systeme zu geben. Wenn ε die EMK. der Filtration gegen das Diaphragma, ϱ der spezifische Widerstand der Fl., p die EMK. der Kette, ε die Potentialdifferenz der Doppelschicht und η der Reibungskoeffizient des Elektrolyten gegen das Capillarsystem ist, so stellt Vf. die Formel auf:

$$E = \frac{1}{4\pi} \frac{\varrho}{\eta} \varepsilon p .$$

E ist also der Wert $p - p'$. ε beträgt z. B. für $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 in Gelatinelsg. 0,236 Volt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 927—29. [4/5.*].) LÖB.

Eugène Bloch, *Über ein elektrooptisches Phänomen in Luft, welche Staubteilchen in Suspension enthält.* Das wahrscheinlich durch Orientierung krystallinischer Staubteilchen im elektrischen Feld hervorgerufene Phänomen ist das folgende. Wenn man den Nebel von NH_4Cl zwischen zwei Metallelektroden bringt, so wird er bei Ladung derselben auf einige Tausend Volt weißer und deutlicher. Beobachtet man das Feld durch zwei unter 45° stehenden Nicols, so bleibt der Nebel bei Ladung des Feldes sichtbar, während er nach Entladung des Feldes natürlich unsichtbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 970—71. [11/5.*].) LÖB.

J. Koenigsberger und **K. Schilling**, *Über die elektrische Leitfähigkeit einiger fester Substanzen.* Beim Graphit liegt der Minimumspunkt der Widerstandskurve (Physikal. Ztschr. **7**. 570; C. **1906**. II. 850) oberhalb 1000°; es war zu vermuten, daß er bei den anderen Elementen der C-Reihe tiefer lag. Diese Elemente, aus den Oxyden bei ca. 3600° mit Kohleelektroden dargestellt, sind recht rein. Es können bei den starken, zum sicheren Kontakt nötigen Drucken nur kurze, dicke Stäbe untersucht werden. Die Zuleitung des Stroms geschieht mittels Goldblatt auf Platin. Für *Silicium* wird die Widerstandskurve bei +200° sehr flach, *Titan* zeigt bei ca. +150° ein deutliches Minimum, *Zirkon* bei ca. −80°. Aus den Interpolationsformeln, wie sie KOENIGSBERGER und REICHENHEIM aufgestellt haben (s. o.) ergibt sich der Minimalwert für Graphit bei ca. +180°, für Si bei ca. +800°, für Ti bei

Digitized by Google

ca. 150°, für Zr bei ca. —100°. Metallische Elemente mit kleinem At.-Gew. müssen einen — allerdings bei recht tiefer Temperatur — erreichbaren Minimumspunkt besitzen; von nichtmetallischen Elementen kommen nur solche mit hohem At.-Gew., z. B. Te, in Betracht. Für das am bequemsten zu untersuchende Ti gilt das OHMsche Gesetz genau; eine event. Polarisation muß kleiner als 0,0001 Volt sein.

Krystallisierte Verbb. ohne Salzcharakter, die in W. nicht dissoziieren, werden untersucht. Bisher ist an solchen nur beim Pyrit der Übergang zwischen dem Bereich der vorwiegenden Elektronendissoziation mit negativem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes und der metallischen Leitung mit positivem Koeffizienten nachgewiesen. Bei Magnetit und Ilmenit fehlt unipolare Leitung und Polarisation. Magnetkies von Morro Velho (Brasilien), parallel zur Achse geschnitten, zeigt bei +160° ein deutliches Minimum; senkrecht zur Achse liegt der Umkehrpunkt oberhalb von 200°. Krystalle anderer Provenienzen zeigen meist Durchwachsungen u. Einschlüsse. Ilmenit von Miask (Ural) hat mit steigender Temperatur einen enormen, aber regelmäßigen Widerstandsabfall mit einem Minimalwert bei ca. +800°. Für alle Verbb. mit Elektronenleitung liegt der Minimalwert des Widerstandes bei 0,0003—0,025 Ohm pro ccm. — Krystallisierte Verbb. mit Salzcharakter können elektrolytisch leiten. Die Vff. untersuchen $BaSO_4$, das stets elektrolytische Leitung und gegen Goldelektroden eine Polarisation von 1,09 Volt zeigt. Die Gleichung von VAN'T HOFF gilt nach RASCH u. HINRICHSEN (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 41; C. **1908**. I. 702) auch für feste Elektrolyte. Der Unterschied gegenüber der metallischen Leitung wäre also nur der, daß die Umkehr des Temperaturkoeffizienten und der Minimalwert des Widerstandes fehlen.

Es scheint, daß Substanzen, die in W. auch nur spurenweise dissoziieren, wie $BaSO_4$ und AgCl, in festem Zustand elektrolytisch leiten; die in W. nicht dissoziierenden Oxyde u. Sulfide zeigen Elektronenleitung. Über Silicate ist bisher nur bekannt, daß die erstarrte amorphe Schmelze und der feste Krystall erheblich verschieden leiten. (Physikal. Ztschr. **9**. 347—52. 15/5. [26/2.].) W. A. ROTH-Greifsw.

Pierre Weiss, *Molekulares Feld und Ferromagnetismus*. LANGEVINs kinetische Theorie des Para- und Diamagnetismus wird rekapituliert. Der Vf. nimmt im Ausbau der Theorie an, daß jedes Molekül von der Gesamtheit der benachbarten Moleküle eine Wrkg. erfährt gleich der eines homogenen Feldes NI (I = Magnetisierungsintensität); dies Feld nennt der Vf. das molekulare Feld. Im äußeren Feld Null hat die Intensität der Magnetisierung einen endlichen Wert. Die thermische Änderung des Ferromagnetismus wird am Magnetit zwischen —78° und +585° untersucht und mit der vom Vf. abgeleiteten Theorie in Übereinstimmung gefunden. Die Eigenschaften des ferromagnetischen Pyrrhotinkrystalls werden durch die Hypothese des molekularen Feldes zwanglos dargestellt.

Bezüglich der Ausführungen über Hysteresiskurven des Eisens muß auf das Original verwiesen werden. Das Verhalten des Eisens im magnetischen Feld oberhalb der Temperatur des Verlustes des spontanen Ferromagnetismus bestätigt die Theorie und die Formeln des Vfs. Nicht nur der Zustand des spontanen Ferromagnetismus (α-Eisen) und des aufgezwungenen (β-Eisen), sondern auch das γ- und δ-Eisen läßt sich in der Kurve der spezifischen Magnetisierungskoeffizienten als Temperaturfunktion wiederfinden. Der Vf. leitet ab, daß das Molekül des β-Eisens (756—920°) aus 2 Atomen besteht, ebenso das γ-Eisen (bis 1280°). Das δ-Eisen (oberhalb 1280°) müßte ein aus 3 Atomen aufgebautes Molekül haben. Die Entmagnetisierungsenergie entspricht quantitativ den Anomalien in den spezifischen Wärmen der magnetischen Körper. Der Sprung der wahren spezifischen Wärmen von Eisen, Nickel und Magnetit bei verschiedenen Temperaturen wird calorimetrisch und magnetisch bestimmt (letztere Methode auf Grund der Theorie und der Formeln

Digitized by Google

des Vfs.). Die Übereinstimmung ist gut, so daß die Hypothese, welche die Erscheinungen des Ferromagnetismus einheitlich auf die kinetische Theorie der Materie zurückführt, durch die Anwendung auf calorimetrische Bestst. eine wesentliche Stütze erfährt. (Physikal. Ztschr. 9. 358—67. 1/6. [17/4.].) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Stenger u. H. Heller, *Über farbenempfindliche Kollodiumemulsionen.* (Vgl. Ztschr. f. Reproduktionstechnik 9. Heft 7 u. 8; C. **1908**. I. 309; Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 5. 372; C. **1908**. I 310.) In der Absicht, Emulsionen herzustellen, welche eine möglichst hohe und dem Spektrum gegenüber möglichst lückenlose Empfindlichkeit besitzen, untersuchten Verfasser die *Einwirkung* einer größeren Zahl *von Sensibilisierungsfarbstoffen auf Kollodiumemulsionen.* Die Emulsion (ammoniakalische Chlorbromsilberemulsion), welche Verfasser sich selbst nach den Angaben von HÜBL (Das Atelier des Photographen **1904**. 4) herstellten, wurde durch kurzes Schütteln mit der Farbstofflösung angefärbt, die gegossene Platte 3 Minuten in Wasser gewaschen, sofort im Gitterspektrographen belichtet und, ohne abzuspülen, 2 Minuten mit Rodinalentwickler behandelt. Zur Untersuchung gelangten verschiedene *Fluoresceinfarbstoffe* (Dijodfluorescein sensibilisierte am kräftigsten, Fluorescein [Uranin A], Tribrommononitrofluorescein, Tetrabromdinitrofluorescein sensibilisierten nicht), *Cyanine* und *Isocyanine, Azofarbstoffe* (Glycinrot sensibilisiert hervorragend in wss., mit A. versetzter Lsg. [das Verhältnis W.: A. ist nach der verwendeten Emulsion abzustimmen].) Die sensibilisierende Wrkg. zeigte bei allen Farbstoffen eine Lücke im Blaugrün. Durch Kombination von Glycinrot, bezw. Isocol mit Thiazolgelb kann diese zum Verschwinden gebracht werden. Andere Kombinationen zeigten keine wesentliche Verbesserung; doch werden durch Zusatz von Fluoresceinen, sowie Thiazolgelb zu Cyaninen und Isocyaninen Platten von besonders großer Klarheit erhalten. Die Sensibilisierung ist beim Baden ungefärbter Platten in der Sensibilisierungsflüssigkeit weniger befriedigend als bei den in der Emulsion gefärbten Platten.

Weitere Unterss. betreffen Brauchbarkeit und Eigenschaften der **haltbar gefärbten Kollodiumemulsionen von E. ALBERT** (DRP. 101379; 160666; 161912; C. **99**. I. 911; **1905**. I. 1678; II. 870), als „**Eos Chromo Direkt**“ („**Auto Chromo Direkt**“ u. „**Helio Chromo Direkt**“) von der Firma **Dr. E. ALBERT u. Co., München**, in den Handel gebracht. Interessenten müssen wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. für Reproduktionstechnik **1908**. Heft 1 u. 2; Sep. v. Vff. S. 1—12. 15/5. 1908. [Dez. 1907.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Stenger und F. Leiber, *Über die Herstellung von farbigen Papierbildern nach Autochromplatten unter Verwendung von „Leukobasen“.* (S. vorst. Ref.) Nachdem auch das sogenannte „Ausbleichverfahren“ bisher versagt hat, läßt sich das Autochromglasbild nur umständlich mittels des Dreifarbenkopierverf. auf Papier als farbiges Aufsichtsbild vervielfältigen. Vff. geben die Theorie eines neuen Kopierverf., bei denen *Leukobasen organischer Farbstoffe* (von den Höchster Farbwerken für das Pinachromieverf. in den Handel gebracht) verwendet werden. Es wird ein komplementärfarbiges Autochromnegativ (Reinblau, Gelbgrün, Zinnoberrot) benutzt, während das Kopierpapier drei einen sog. Dreiklang (hier Gelb, Blaurot, Blaugrün; Gelb muß aus den gleichen Gründen, wie beim Dreifarbendruck, als reine Farbe in der Kopierschicht vorhanden sein) bildende Leukofarben entweder in direkter Mischung wie bei den Ausbleichpapieren, oder mittels gefärbter Stärkekörner wie bei den Autochromplatten enthält. Das Verf. bedarf noch der technischen Ausarbeitung. (Photographische Rundschau **1908**. Heft 9; Sep. von den Vff. S. 1—4. 15/5. [März.] Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Digitized by Google

Raphael Ed. Liesegang, *Gelatose als Kolloidator.* (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 364; **2**. 70; C. **1907**. II. 415. 1534; Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 444; C. **1907**. II. 504). Durch Kochen einer *Gelatine*lsg. (B. von Gelatose) wird ihre Schutzwrkg. gesteigert (Auskrystallisieren von Salzen [$K_2Cr_2O_7$] kann verhindert werden; längere Zeit gekochte neutrale Gelatinelsg. gefror bei $-10°$ nicht). Beim Eintrocknen sich ausscheidende Krystalle ($SrNO_3$) reißen die Gelatose aus der Umgebung an sich. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 307. April.)
GROSCHUFF.

W. Marckwald, *Die Radioaktivität.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1524—61. 23/5. [2/5.*].)
JOST.

W. H. Bragg u. J. P. V. Madsen, *Experimentaluntersuchung über die Natur der γ-Strahlen.* (Philos. Magazine [6] **15**. 663—75. Mai. — C. **1908**. I. 1760.)
SACKUR.

Erich Regener, *Beobachtung szintillierender Fluorescenz, hervorgerufen durch β-Strahlen* (cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 78; C. **1908**. I. 1139). Auch β-Strahlen können szintillierende Fluorescenz hervorrufen. Zinksulfid ist für den Zweck nicht brauchbar, weil es unter der Wrkg. der β-Strahlen nachleuchtet. Am besten eignet sich *Bariumplatincyanür*, das auf einen Objektträger aufgetragen ist. Als Strahlungsquelle verwendet der Vf. $RaBr_2$, das mit einer Glimmerplatte bedeckt ist. Ist das Präparat dem Schirm nahe, so leuchtet der Schirm gleichförmig, bei größerer Entfernung treten huschende Lichtflecke auf, bei 10 cm Entfernung ist der Effekt wie bei α-Strahlen eine Szintillation, die aber bei gut ausgeruhtem Auge noch bis zur 4-fachen Entfernung zu beobachten ist. Der durch ein β-Teilchen erzeugte Lichtfleck scheint unter der Wahrnehmungsgrenze zu liegen. Eine Zählung wie bei den α-Teilchen ist daher nicht möglich. Einschieben von Fremdkörpern zwischen Präparat und Schirm wirkt infolge der Absorption ebenso wie weiteres Entfernen. Die β-Strahlen haben also wie die α-Strahlen korpuskularen Charakter. Es scheint, daß jede Fluorescenz durch korpuskulare Strahlung szintillatorischen Charakter besitzt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 351—53. 15/5. [April.] Berlin. Physik. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. Nachtrag. Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn A. Kauffmann.* (Cf. Physikal. Ztschr. **9**. 311; C. **1908**. I. 1963.) Nach STARK (Physikal. Ztschr. **9**. 85; C. **1908**. I. 919) ist die Absorption des Lichtes in einer nach Violett zu verlaufenden Bande nicht von Fluorescenz begleitet; das ist z. B. für die Nitrogruppe der Fall. KAUFFMANN hat diese Aussage auf Moleküle, die die Nitrogruppe enthalten, ausgedehnt. Enthält ein solches Molekül aber eine Gruppe, deren Absorptionsbande nach Rot verläuft (z. B. die Benzolgruppe), so kann infolgedessen doch eine Fluorescenz auftreten, trotz der Ggw. der Nitrogruppe. STARKs Ansicht widerspricht diese Fluorescenz nicht. *Salpetersäure* in wss. und *Diacetyl* in alkoh. Lsg. fluorescieren nach neuen Verss. des Vfs. nicht; ihre Absorptionsbanden verlaufen nach dem Ultraviolett zu. *Pikrinsäure*, in A. gel., zeigt eine Fluorescenzbande im Anfang des Ultravioletts, die dem Benzolring zuzuordnen ist. — Die Absorption des Lichtes in den nach Rot hin abschattierten Banden der Spektra der ungesättigten oder gelockerten Valenzelektronen unterhalb 0,5 μ ist vermutlich von einer Ionisierung der absorbierenden Moleküle oder Atome begleitet. Damit steht folgendes in Übereinstimmung: Sauerstoff wird durch die Absorption im äußersten Ultraviolett ionisiert (LENARD). Das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs zeigt bei 185 μμ deutliche, bandenförmige

Digitized by Google

Liniengruppen, die nach Rot abschattiert sind (SCHUMANN). (Physikal. Ztschr. 9. 356—58. 1/6. [8/5.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

P. Zeeman, *Neue Beobachtungen über asymmetrische Tripletts.* (Cf. Physikal. Ztschr. 9. 209; C. 1908. I. 1517.) VOIGT hat für den Fall, daß die ursprüngliche Linie in ein Triplett zerlegt wird, eine Asymmetrie vorausgesagt, die der Vf. dann beobachtet hat. Er wiederholt seine Messungen mit den gelben Hg-Linien 5791 und 5770 nach der Methode der halbversilberten, planparallelen Platten. Die Genauigkeit der Methode ist so, daß eine Unsymmetrie von 0,017 Angströmeinheiten auf ca. 0,003 Einheiten genau gemessen werden kann. Die Asymmetrie ist der Feldstärke ungefähr proportional. Die Anzahl der Elektronen pro ccm, die die Strahlung 5791 in einer Vakuumröhre unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen hervorruft, ist ca. 5×10^{16}. Es muß auf ein Atom etwa ein Elektron kommen. Es scheinen alle Atome gleichzeitig an der Lichtemission beteiligt zu sein. Auch bei Wolfram- u. Molybdänlinien finden sich Asymmetrien. Es ist noch nicht genau festgestellt, ob die Mittellinie eines Tripletts dieselbe Wellenlänge hat wie die unveränderte Linie. (Physikal. Ztschr. 9. 340—44. 15/5. [1/4.].) W. A. ROTH-Greifsw.

W. Voigt, *Zur Erklärung der Dissymmetrien Zeemanscher Tripletts.* Man hat Dissymmetrien nach zwei entgegengesetzten Richtungen beobachtet, ebenso auffallend starke Dissymmetrien, die mit der Theorie des einfachen, ungekoppelten Elektrons nicht in Einklang stehen. Die von dieser Theorie geforderten Dissymmetrien liegen zumeist an der Beobachtungsgrenze. Die Beobachtungen von ZEEMAN und GMELIN (Physikal. Ztschr. 9. 209. 212; C. 1908. I. 1517) scheinen sich auf gekoppelte Elektronen zu beziehen. Eine Verschiebung der Mittellinie proportional dem Quadrat der Feldstärke wäre ein starkes Argument für die Anschauung des Vfs. (Physikal. Ztschr. 9. 353—54. 1/6. [24/4.] Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. von Antropow, *Die pulsierende Quecksilber-Wasserstoffperoxyd-Katalyse.* Es handelt sich um die Erforschung des von J. WEINMAYR (Inaugur. Dissert. Heidelberg 1903) u. BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. 42. 601; C. 1903. I. 685) entdeckten Phänomens der periodischen Quecksilberkatalyse des H_2O_2. I. *Doppelregistrierung des Reaktions- und Potentialverlaufes und Potentialmessungen von Wasserstoffperoxydlösungen gegen Quecksilber.* Es wird die Versuchsanordnung zu den Doppelregistrierungen eingehend beschrieben, ebenso die Registrierverss. mit den begleitenden Reagensglasverss., u. die Versuchsresultate auch der Potentialmessungen ohne Registrierung mitgeteilt. Das Gesamtergebnis für den Puls u. die O_2-Kurve wird dahin zusammengefaßt: 1. Zusatz von Natriumacetat zum normalen Puls bewirkt den Übergang in stetige Aktivität. 2. Zusatz von KNO_3 bewirkt die B. von Spitzen in der O_2-Kurve. 3. Zusatz von Essigsäure, Absterben des Pulses u. der Katalyse. 4. Zusatz von Essigsäure in Ggw. von Nitrat bewirkt eine sich steigernde Katalyse, intensiven Puls mit Spitzenbildung oder Durchgehen der Reaktion ohne Pulsation. 5. Derselbe Vorgang wurde durch Essigsäure in vielen Verss. hervorgerufen, in denen die Ggw. von Nitrat fraglich, aber möglich erschien. 6. Unter den Bedingungen von 4, bezw. 5 erhält man durch viel S. einen Puls, dessen Existenzgebiet ein wesentlich anderes sein kann, als das des normalen.

7. Zwischen den Existenzgebieten des gewöhnlichen Pulses in neutraler Lsg. u. des Pulses in saurer Lsg. liegt ein Gebiet, in dem die Haut stabil ist. Beim Überschreiten dieses Gebietes nach beiden Seiten hin wird die Haut gelöst, und tritt Puls oder überhaupt Aktivität ein. Die Auflösung der Haut wird durch Zusatz von Essigsäure allein nicht hervorgerufen, wohl aber in Ggw. von Nitrat (wahrscheinlich auch anderer Körper). Die Grenzen dieses Gebietes stabiler Haut rücken

Digitized by Google

einander immer näher mit Vergrößerung der zugesetzten Menge Nitrat. Ist bei einem n. Puls viel Nitrat zugegen, so kann dieses Gebiet überhaupt verschwinden, so daß Zusatz von Essigsäure direkt einen Puls mit sehr stürmischer Gasentw. hervorruft. Ausgezeichnet ist diese Form des Pulses durch eine dichte, dunkelbraune Haut. Diese entwickelt sowohl bei ihrer Lsg. als auch besonders bei ihrer B., welche meist von einem Punkt aus sich verbreitend geschieht, an den Rändern stürmisch in besonders großen Blasen Sauerstoff. Die O_2-Kurven dieses Pulses zeigen meist ein Maximum am Anfang und eines am Ende der Aktivität.

Über die Potentiale der H_2O_2-Lsgg. gegen Hg u. die Galvanometerkurven läßt sich zusammenfassend folgendes sagen: 1. Die bei der pulsierenden Rk. erhaltenen Potentiale $\pi_{(H_2O-Hg)}$ sind (Kalomel = —0,560) in den äußersten Fällen: Maximal, aktiv —0,734, inaktiv —0,841, Minimal, aktiv —0,844, inaktiv —0,968. 2. Das Hg der pulsierenden Rk. ist stets Kathode gegen die Kalomelelektrode. 3. Alkali macht das Potential der Lsg. positiver, also das Hg unedler, S. macht die Lsg. negativer, also das Hg edler. 4. Im Normalpuls laufen O_2- u. G-Kurve nahezu parallel. Bei Essigsäure- und Nitratzusatz fällt das Maximum des G-Kurve mit einem Minimum der O_2-Kurve zusammen, während den Maximis der letzteren Mittelwerte der G-Kurven entsprechen.

II. *Untersuchungen der pulsierenden Reaktion durch das Mikroskop und den Schlierenapparat.* Die Resultate dieses Teiles der Arbeit werden in folgenden Punkten zusammengefaßt: 1. Die Katalyse des H_2O_2 durch eine Hg-Oberfläche findet unter den Bedingungen der pulsierenden Katalyse nur beim Vorhandensein von Hautsubstanz statt. 2. Die O_2-Entw. erfolgt nur an den Grenzlinien der Haut. 3. Das Verschwinden der Haut erfolgt durch Auflösung. 4. Bei der pulsierenden Rk. ist das Zerreißen der Haut eine notwendige Vorbedingung für den Eintritt der Aktivität.

III. *Theoretische Betrachtungen über die pulsierende Katalyse. Die physikalische Bedeutung der Kurven.* 1. Der elektrische Widerstand ist während der pulsierenden Katalyse konstant, daher stellen die G-Kurven die Änderungen der E.K. dar. 2. Die Chemographenkurven lassen sich durch eine Gleichung

$$\frac{dm}{dt} = y + \varphi \frac{dy}{dt}$$

in Reaktionskurven transformieren. *Die Kurvengesetze.* 3. Die G-, bezw. Potentialkurve steigt und fällt proportional der Oberflächengröße des blanken Quecksilbers. 4. Gleichzeitig gilt für die Reaktionskurven: Hauptgesetz: die O_2-Entw. ist annähernd proportional der Grenzlinienlänge zwischen blankem u. mit Haut bedecktem Quecksilber. Zusatz 1. Die lineare Reaktionsintensität nimmt während der aktiven Periode zu. Zusatz 2. Die lineare Reaktionsintensität ist an den Grenzen einer wachsenden Haut meist größer als an den Grenzen einer verschwindenden Haut. Zusatz 3. Es gibt außer einer dünnen normalen Haut eine dunkler gefärbte, deren lineare Reaktionsintensität sehr viel größer ist als diejenige der normalen Haut. *Eine Theorie der pulsierenden Katalyse.* 5. Die B. der Haut ist das Ausfallen eines Nd. (vermutlich das Mercuroperoxydat Hg_2O_2), nachdem durch Oxydation genügend Quecksilberionen in Lsg. gegangen sind. 6. Die Haut zerreißt durch das Auftreten mechanischer Spannungen. 7. Die Auflösung der Haut ist eine Folge ihres Zerreißens, indem an der Grenzlinie zwischen blanker und mit Haut bedeckter Oberfläche elektrische Lokalströme entstehen, welche kathodisch die Haut auflösen und anodisch O_2-Gas entwickeln. 8. Die Hg-H_2O_2-Katalyse der pulsierenden Rk. ist also eine intermittierende Elektrolyse des Wasserstoffperoxyds. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 513—88. 28/4. 1908. [1907.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Digitized by Google

Anorganische Chemie.

C. Barus, *Das Verhalten von Kernen reinen Wassers.* Vf. kommt auf Grund von Verss. über die Verdampfung u. Kondensation von kleinen Nebeltröpfchen in staubfreier Luft zu dem Schluß, daß die Molekeln des fl. W. aus verschiedenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, von denen die einen mehr, die anderen weniger flüchtig sind. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **35**. 409—12. Mai.) SACKUR.

M. F. Beaulard, *Über die elektrische Diepersion des Wassers.* Vf. findet für verschiedene Wellenlängen folgende Werte der DE. des W.

λ = 3600 mm	$\varkappa$ = 3,321
λ = 2700 cm	$\varkappa$ = 3,315
λ = 1200 cm	$\varkappa$ = 2,787.

Die Werte weichen stark von der gewöhnlich für die DE. des W. $\varkappa$ = 80 angenommenen Zahl ab, was von der vom Vf. benutzten Methode schneller oszillatorischer Ladungen (vgl. Original) herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 960 bis 962. [11/5.*].) LÖB.

Emil Bose, *Über den Zustand des Wasserdampfes.* Die DD. des Wasserdampfes ist bekanntlich ein wenig höher, als sie sich aus der Molekulargröße H_2O nach der AVOGADROschen Regel berechnen läßt. Die Annahme einer teilweisen Polymerisation zu Doppelmolekeln, nach der Gleichung $2H_2O = (H_2O)_2$, würde dieser Anomalie Rechnung tragen, doch lagen genügend genaue Verss. zur Prüfung dieser Annahme bisher noch nicht vor. Nunmehr ist diese Lücke durch die Arbeit von E. KORNATZ (Inaugulraldissertation Königsberg) ausgefüllt worden, die allerdings keine theoretische Diskussion der Versuchsergebnisse enthält. Aus den Daten von KORNATZ berechnet sich die Dissoziationskonstante der Doppelmolekeln K gemäß der Gleichung $\ln K = -\frac{4857{,}1}{T} + 21{,}455$. Die Dissoziation einer Doppelmolekel verläuft also unter der Wärmeaufnahme von $R \cdot 4857{,}1 = 9640$ cal. Diese Deutung erklärt auch das Resultat von REGNAULT, daß die Abweichungen der DD. von der theoretischen eine Funktion des Sättigungsdruckes P sind. Da Gleichgewichtskonstanten u. Sättigungsdrucke ähnliche Temperaturfunktionen sind, so ändert sich das Verhältnis K/P zwischen 0 u. 200° nur von 8,52—5,97. Bei 100° z. B. ist Wasserdampf zu 91% dissoziiert. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 269—71. 15/5. [22/3.].) SACKUR.

Max Trautz, *Beiträge zur Kenntnis des Sulfurylchloridgleichgewichtes.* Die B. von *Sulfurylchlorid* aus Schwefeldioxyd u. Chlor ist eine photochemische Rk. Zur näheren Unters. der Lichtwirkung ist es erforderlich, das Dunkelgleichgewicht zu bestimmen und dieses mit den Forderungen des NERNSTschen Wärmetheorems zu vergleichen. Als Vorarbeit wurde zunächst gemeinsam mit **E. Baisch** u. **A. von Dechend** der *Dampfdruck* des *Sulfurylchlorids*, die *spezifische Wärme* des Dampfes u. die *Verdampfungswärme* bestimmt. Als Gefrierpunkt wurde —46° erhalten, bei —78,9 und +18° wurde nach einer dynamischen, bei Temperaturen bis 70° nach der Methode von REGNAULT gearbeitet. Zum Vergleich wurde in demselben App. der Dampfdruck von W. bestimmt. Die Differenzen, die stets gering und reproduzierbar waren, wurden auf die Unrichtigkeit des Thermometers gesetzt u. entsprechende Korrekturen angebracht. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle und Kurve wiedergegeben. Verdampfungs- und spez. Wärmen wurden nach der

Digitized by Google

üblichen calorimetrischen Methode, die den besonderen Zweck geeignet angepaßt wurde, bestimmt. Die molekulare Verdampfungswärme ergab sich bei 69° zu 6675 cal, wesentlich niedriger als ein älterer, von OGIER bestimmter Wert. Schätzt man den kritischen Druck des Sulfurylchlorids aus der Analogie mit dem Methylalkohol zu 55 Atm., so kann man die Verdampfungswärme durch die Gleichung

$$\lambda = \left(1 - \frac{p}{55}\right)(8940 + 3{,}5\ T - 0{,}02845\ T^2)$$

wiedergeben. Die spez. Wärme bei konstantem Druck ergab sich zwischen 16 und 99° zu 15,5. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 271—80. 15/5. [25/4.] Freiburg i. B. Phys. Chem. Inst.) SACKUR.

H. Erfle, *Anzahl der quasielastisch gebundenen Elektronen im Heliumatom.* Nach RUTHERFORD ist das α-Teilchen ein Heliumatom mit zwei positiven Elementarquanten. Damit stehen die Verss. von REGENER (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 78; C. **1908**. I. 1139) in Übereinstimmung. Die Frage nach der Elektronenzahl ist auch auf Grund der Dispersion des He zu behandeln. Nur die loser gebundenen Elektronen beeinflussen die Dispersion im sichtbaren Spektralgebiet merklich. Aus den Dispersionswerten von HERRMANN (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 211; C. **1908**. I. 1824) folgt nach der DRUDEschen Formel, daß nur eine ultraviolette Elektronengattung vorhanden ist. In gleichen Volumen sind danach etwa viermal mehr Heliumatome vorhanden als quasielastisch gebundene Elektronen. Doch kann die Gesamtzahl der pro Atom vorhandenen Elektronen größer sein. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 331—338. 15/5. [7/4.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Stock, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphormodifikationen.* (Zum größten Teile mitbearbeitet von **Otto Johannsen**.) Der von SCHENCK untersuchte hellrote Phosphor sowie der farblose Phosphor, den man durch Sublimation bei Lichtabschluß in diamantglänzenden Krystallen erhält, werden durch Einw. von NH_3 geschwärzt, während die beiden anderen Modifikationen, der rote u. der krystallisierte (HITTORFsche) Phosphor hierbei keine Veränderungen erleiden. Nach neueren Beobachtungen wirkt trockenes NH_3-Gas nicht ein. Wss. NH_3 reagiert mit farblosem P unter B. einer schwarzen Substanz; erwärmt man, so entsteht, wie frühere Verss. des Vfs. ergaben, quantitativ PH_3. — Für die Unters. der schon mehrfach von anderer Seite studierten Rk. mit wasserfreiem, flüssigem NH_3 legte Vf. besonderen Wert auf reine Materialien; der verwendete farblose P wurde durch Wasserdampfdest. von As befreit; er hatte dann 99,97% (bestimmt durch Erhitzen im Rohr mit HNO_3 + Br und Wägen als Magnesiumpyrophosphat). Das NH_3 stellte man her aus NH_4Cl u. Kalk und entwässerte das verflüssigte Prod. durch Auflösen von Na. Anfangs wurde das NH_3 einer Bombe entnommen und durch Überleiten über Na-Draht getrocknet.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt fl. NH_3 auf P im Rohr nur sehr langsam ein. Das NH_3 rötet sich und ist nach Verlauf mehrerer Tage undurchsichtig geworden; der in seiner ganzen M. geschwärzt erscheinende P hinterläßt jedoch beim Behandeln mit CS_2 nur eine Spur schwarzer, bald braun werdender Flocken. In der Wärme vollzieht sich die Rk. viel rascher; oberhalb 85° entfärbt sich die Fl. Da bei 90—100° der P eine zähe, schwarze M. bildet u. sich der Einw. des NH_3 entzieht, so mußten die Rohre, unter Hinzugabe von Schrotkugeln (später Stahlkugeln), mehrere Tage lang geschüttelt werden. Beim Öffnen der Rohre in fl. Luft war Überdruck nicht vorhanden. Nach Verdampfen des stark nach Phosphorwasserstoff riechenden NH_3 extrahierte man den Rückstand mit CS_2, wobei

Digitized by Google

zu 25—75% des angewandten P, ein feines, schwarzes Pulver hinterblieb. Dasselbe ist wenig beständig u. bräunt sich leicht; es enthält 2—3% N, ca. 1% H u. 74—81% P. Durch Kochen mit HCl oder durch Behandeln mit k., sehr verd. HNO_3 geht es in einen intensiv roten Körper über, dessen P-Gehalt zwischen 86,8 u. 89,2% schwankt.

Der gesamte N-Gehalt der schwarzen Substanz geht bei dieser Umwandlung als NH_3 in die S. über. Das entstandene orange- bis ziegelrote Prod. schwärzt sich durch NaOH u. NH_3; doch wird durch SS. die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt; heiße NaOH löst unter PH_3-Entw. In ihrem P-Gehalt würde die Substanz dem Phosphorsuboxyd entsprechen; jedoch hat sich hierfür, wie überhaupt für die Existenz des P_4O eine analytische Grundlage nicht erbringen lassen. — Durch langwierige u. mühsame Verss. gelang schließlich die Darst. des schwarzen Körpers in reiner Form. Die Substanz gleicht dann im Aussehen der Kohle, glänzt z. T. wie Anthrazit; auch beim Zerreiben bleibt sie schwarz; u. Mk. ist sie an manchen Stellen rötlichgelb durchsichtig; $D.^{22}$ 1,99—2,03. An der Luft verändert sich der Körper augenscheinlich nicht u. wird durch HCl erst nach längerem Erhitzen gerötet. In dieser Form zeigt das Prod. einen P-Gehalt von 94,4—96,6% bei ca. 4% N, welcher Gehalt bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4 sinkt, offenbar durch Abgabe von NH_3. — Bei der Darst. der Substanz ist die B. irgend erheblicher Mengen von Nebenprodd. nicht nachzuweisen; die Entstehung des beobachteten gasförmigen PH_3 verläuft unabhängig von der Hauptrk. u. ist wahrscheinlich hervorgerufen durch geringe Mengen Wasser, die schwer ganz auszuschließen sind.

Füllt man den schwarzen Körper in ein Rohr, evakuiert u. erwärmt langsam, so beginnt bei 115° schwache Gasentw., die bis 300° anhält; 0,426 g Substanz lieferten 11,2 ccm NH_3 und etwa 1 ccm H u. PH_3. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die in der Hitze unverändert aussehende Substanz rot. Wird weiter erhitzt, so erscheint bei 370° ein geringer Beschlag von farblosem P; bei 470° erfolgt stärkere Dest., und die Hauptmenge kondensiert sich als farbloser u. roter P; wobei noch wenig Gas entweicht; der hinterbleibende, lockere, grauweiße Rückstand (0,5—2% der angewandten Substanz) ist offenbar *Phosphorstickstoff* (39,5% N statt 42,9%). — Der rote Körper, welcher aus dem schwarzen bei 300° gebildet wird, besteht in der Hauptsache aus elementarem P; gefunden wurde 98,4—99,9% P. — Durch fl. NH_3 färbt sich dieses Prod. wieder schwarz; doch enthält der entstehende Körper dann nur 0,5% NH_3, die mithin genügen, um die rote Substanz schwarz zu färben.

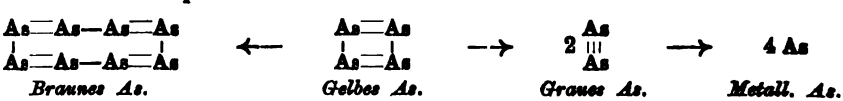
Aus den Verss. ergibt sich folgendes. Bei der Rk. zwischen P u. NH_3 besteht der Hauptvorgang darin, daß sich der farblose P in roten verwandelt; nebenher bildet sich fester Phosphorwasserstoff und ein Phosphoramid (oder -imid). Der Phosphorwasserstoff bindet NH_3 zu einem schwarzen Salze, welches das gesamte Prod. schwarz erscheinen läßt; durch SS. oder durch Erhitzen wird das NH_3 entfernt u. der wahrscheinlich gelb oder rot gefärbte Phosphorwasserstoff freigemacht, der dann durch NH_3 wieder geschwärzt werden kann. Das Phosphoramid geht beim Erwärmen in Phosphorstickstoff, P_3N_5, über, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen kann, daß das Amid sich von fünfwertigem P ableitet. Der Phosphorwasserstoff dürfte mit dem bekannten $P_4H_2(P_{12}H_6)$ nicht identisch sein. — Im Gegensatz zum roten Handelsphosphor u. zum SCHENCKschen P stellt der aus der schwarzen Substanz gewonnene rote P vielleicht eine einheitliche Art dar. Vf. hat vergleichende Verss. über einige Eigenschaften der verschiedenen Phosphorarten angestellt. Die folgenden D.-Bestst. wurden nach der Schwebemethode in einem Gemisch von Bromoform u. Xylol bei 22° ausgeführt:

Digitized by Google

I. HITTORFscher P	2,35—2,37
II. Gewöhnlicher roter P	2,17
III. Vom Vf. gewonnener roter P	2,02—2,05
IV. SCHENCKscher P	2,02.

I. krystallisiert wahrscheinlich monoklin; II. ist u. Mk. größtenteils undurchsichtig, mit Methylenjodid benetzt, scheint er braunrot durch; IV. sieht anders aus und ist in letzterem Falle gelbrot durchsichtig, auch wirkt er nicht auf das polarisierte Licht; ebenso verhält sich III. — Für die Best. des F. unter Druck wurde der P in starkwandige Capillaren eingeschlossen u. im Salpeterbad erhitzt. II. schm. bei 600—615° fast ganz zu einer gelben Fl.; bei langsamem Abkühlen scheiden sich bei 550° rote, vielleicht krystallisierte Teilchen ab. — Genau dieselben Erscheinungen zeigt III. (u. auch die schwarze Substanz), während I. insofern abweicht, als das erste Schmelzen bei 620—625° erfolgt; beim Erstarren u. Wiederschmelzen zeigt sich kein Unterschied mehr. — Beim Erhitzen im Vakuum destilliert I. bei 350° (der letzte Teil bei ca. 500°), II. u. III. erst bei 420°. — Auf Grund der Unterss. hält Vf. den von ihm dargestellten roten P für identisch mit dem SCHENCKschen P, besonders wegen der übereinstimmenden D. und wegen der Löslichkeit in w. NaOH. — Es wären somit, einschließlich des farblosen P, vier auch chemisch verschiedene Formen des Phosphors zu unterscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1593—1607. 23/5. [2/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Hugo Erdmann u. Rudolf Reppert, *Die polymeren Formen des Arsenmetalles.* (Vgl. C. **1908**. I. 1144.) Von den vier Formen des Arsens konnte für die eine das Molekulargewicht nach zuverlässigen Methoden bestimmt werden. Es ist das die im Gaszustande farblose Substanz, welche bei rascher Abkühlung sich ohne Änderung ihres Molekularzustandes zu gelben Krystallen des regulären Systems verdichtet. Dies *gelbe Arsen*, As_4, ist nur im festen u. gasförmigen Zustande bekannt. Das gelbe Arsen ist nun mit den übrigen Formen des Arsens durch so eigenartige Umwandlungsvorgänge verknüpft, daß es möglich wird, auch deren Molekulargewichte mit großer Wahrscheinlichkeit anzugeben und selbst Konstitutionsformeln für sie aufzustellen. Für das gelbe Arsen ist, namentlich wegen seiner Beziehungen zum Arsensesquioxyd, As_4O_6, eine Ringformel mit vier dreiwertigen Arsenatomen anzunehmen. Bemerkenswert ist bei dieser Form das große Volumen, das beim Übergange in den metallischen Zustand fast auf den dritten Teil herabsinkt. Bei diesem durch Licht und mäßige Erwärmung bewirkten Übergange handelt es sich also um den Vorgang $As_4 = 4As_1$. Beachtenswert ist, daß das Licht nur auf festes, gelbes Arsen spaltend einwirkt, daß es aber auf keine Weise gelingt, aus seinen Lagg. graues oder metallisches Arsen abzuscheiden. Dies erklären die Vff. dadurch, daß das an und für sich schon labile Molekül von seiner Entstehungsweise her eine Raumerfüllung beibehalten hat, die mit der Außentemperatur im Mißverhältnis steht. Die Vff. haben nun festgestellt, daß dieser Zerlegungsprozeß in zwei deutlich voneinander zu scheidenden Phasen stattfindet: das vieratomige Molekül zerfällt zunächst in zwei zweiatomige Moleküle, welche sich ihrerseits in einatomiges, metallisches Arsen spalten.



Das zweiatomige As ist undurchsichtig und glänzend, unterscheidet sich aber von dem metallischen As scharf durch mangelnde Leitfähigkeit. Polymerisieren sich zwei Vierringe des gelben As zu einem Achtring, so stellt dies den Übergang

Digitized by Google

in *braunes As* dar, der auf verschiedene Arten, z. B. bei längerer Lichteinwirkung auf eine Lsg. des gelben As stattfindet. Auch dieser Vorgang ist mit einer erheblichen Kontraktion verbunden.

Experimenteller Teil. *Braunes Arsen*, As_3, entsteht (mit etwas Schwefelverbb. verunreinigt), wenn man eine k. gesättigte Lsg. von arseniger S. mit Natriumhydrosulfit und dann tropfenweise mit Salzsäure versetzt. Reines, braunes As entsteht aus den Lsgg. des gelben As nach verschiedenen Methoden: durch Einleiten von reinem Sauerstoff, durch Belichtung, durch langes Stehen im Dunkeln oder durch katalytische Einw. von Arsenbromür; auch Acetylentetrabromid wirkt in ähnlicher Weise. Z. B. wird in 100 ccm einer 2,2%ig. Lsg. von gelbem Arsen in einem verdunkelten Behälter Sauerstoff eingeleitet, der über glühendem Palladiumasbest, durch H_2SO_4 u. P_2O_5 gereinigt ist. Das braune As zeigte: $D.^{20}$ 3,67—3,69. *Gelbes Arsen*, As_4. Zur Darst. des gelben As wird 30 g Arsen in einem 60 cm langen Aluminiumrohr verflüchtigt und die Dämpfe durch einen Kohlensäurestrom in das Aufnahmegefäß mit CS_2 geleitet. (Im Original ist der App. abgebildet.) Das gelbe As zeigte: $D.^{-50}$ 2,35; $D.^{-75}$ 2,63. Aus der CS_2-Lsg. läßt sich das gelbe As durch Alkoholzusatz ausfällen. $D.^{18}$ 2,026. Es wurde ferner die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens unter dem Einfluß verschiedener Strahlen untersucht. In weißem Bogenlicht und in violettem und ultraviolettem Licht geschieht die Umwandlung am schnellsten, in rotem Licht am langsamsten. Radiumstrahlen zeigten keine bemerkenswerte Wirkung.

Graues As, As_2, entsteht bei der Darst. des gelben As als Nebenprod. Hellgraues, anscheinend rhomboedrischkrystallinisches Pulver, $D.^{20}$ 4,64. Es entsteht auch durch Belichtung von festem, gelbem Arsen. Gelbes, graues u. braunes Arsen sind Nichtleiter für Elektrizität. Die Umwandlung der polymeren Formen in metallisches Arsen findet bei 303° plötzlich statt. Das braune Arsen wird vorher bei ca. 180—220° grau. Ganz reines, braunes As scheint dagegen schon bei 100° in graues As umgewandelt zu werden. Das gelbe As zeigt auf Metallsalzlsgg. starke Reduktionswirkung. Es scheidet aus Silbernitrat und Mercuronitrat Metall ab. Aus $CuSO_4$ wird anscheinend eine Schwefel- oder Arsenkupferverb. von wechselnder Zus. gefällt. Ein ähnliches Resultat wurde mit Quecksilbernitrat erhalten. Gelbes Arsen u. gelber Phosphor scheinen keine Mischkrystalle zu bilden. (LIEBIGs Ann. **361**. 1—31. 22/5. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Paul Lebeau und **Pierre Jolibois**, *Über die bestimmten Verbindungen des Siliciums und Palladiums.* Si und Pd vereinigen sich beim Erhitzen direkt unter beträchtlicher Wärmeentw., wobei 2 *Silicide* von der Formel: SiPd und $SiPd_2$ gebildet werden, von denen das erstere durch Einw. von verd. Kalilauge auf die mehr als 60% Si enthaltenden Schmelzen leicht isoliert werden konnte. Glänzende, bläulichgraue Bruchstücke, $D.^{15}$ 7,31, beständig gegen HCl u. H_2SO_4, wird durch Fluor und Chlor in der Hitze angegriffen, durch O bei Dunkelrotglut oberflächlich oxydiert, durch HNO_3 und Königswasser bereits in der Kälte zers., durch Alkalilaugen langsam in Alkalisilicat und Pd zerlegt. Eine Isolierung des zweiten Silicids, $SiPd_2$, gelang bisher nicht, doch wird die Existenz dieser beiden Silicide durch die vollständige Übereinstimmung bei der metallographischen Unters. u. der Best. der Schmelzbarkeitskurve des Si-Pd-Systems bewiesen. Das Studium der Erstarrung der Pd-Si-Gemische mit weniger als 20% Si ergab, daß diese Gemische die Erscheinung einer intensiven Wiedererhitzung zeigen, welche der Krystallisation einer übersättigten Lsg. zu entsprechen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1023—31. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. G. Henderson und **J. C. Galletly**, *Das Verhalten der Metalle beim Erhitzen*

Digitized by Google

in Ammoniak. (Forts. von BEILBY, HENDERSON, Journ. Chem. Soc. London **79.** 1245; C. **1901.** II. 1297.) Die Unters. der Einw. des Ammoniaks auf weitere Metalle bei hohen Temperaturen bestätigt in jeder Weise die älteren Beobachtungen, da das Ammoniak in allen Fällen zers. wird, wobei die Metalle in Nitride übergeführt werden oder die früher beschriebenen charakteristischen Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften erleiden. — Fein gepulvertes *Mangan* bildet im lebhaften Ammoniakstrom bei 800° das *Mangannitrid*, Mn_3N_2, ein schwarzes Pulver, das durch W., schneller durch SS. unter B. von NH_3- oder NH_4-Salzen zers. wird; es zers. sich auch beim Erhitzen an der Luft und wird im H-Strom zu Metall u. NH_3 reduziert. — *Chrom* gibt bei 850° das Chromnitrid, Cr_2N_2, ein schwarzes, sehr indifferentes Material, das durch kons. HNO_3 oder Königswasser nur langsam angegriffen wird; beim Erhitzen an der Luft verglüht es, während es durch schm. Natriumperoxyd leicht oxydiert wird; alle übrigen Agenzien bleiben wirkungslos. — *Molybdän* reagiert viel langsamer als Chrom mit NH_3 bei 850°; nur ein kleiner Teil des Metalles wird dabei in Nitrid verwandelt. — *Wolfram* zers. zwar NH_3, doch bleibt die B. von Nitrid praktisch ganz aus. — *Titan* bildet unter ähnlichen Bedingungen ein bronzefarbiges Nitrid, das aber nur 5—6,8% N enthält; es wird nur durch h., kons. H_2SO_4 oder beim Erhitzen an der Luft zers.; gegen H ist es sehr beständig. — *Zinn* und *Blei* bilden keine Nitride; die Rk. zwischen Zinn u. NH_3 beginnt schon bei ca. 170°. — Die Unters. des *Zinks* ergab die Bestätigung der Angaben von WHITE u. KIRSCHBRAUN (Journ. Americ. Chem. Soc. **28.** 1343; C. **1906.** II. 1677). — Das *Cadmium* ist dem Zink ähnlich, doch enthält das grünliche Nitrid stets große Mengen des unveränderten Metalles. — *Aluminium* geht nur zum kleinen Teil in Nitrid über, obwohl viel NH_3 zers. wird. — *Palladium* zers. NH_3 sehr stark, bildet aber kein Nitrid. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27.** 387—89. 30/4. [24/3.*].) FRANZ.

André Brochet, *Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloride.* Vf. teilt ausführlich seine mit und ohne Diaphragma erzielten Ergebnisse mit, sowie seine Beobachtungen über den Einfluß von Metallen und ihren Oxyden bei der diaphragmenlosen Elektrolyse. Der Einfluß derselben erklärt sich aus ihren besonders festgestellten Wrkgg. auf *Natriumhypochlorid.* Nach den Verss. und Interpretationen des Vf. verhindern die Oxyde des Ni u. Co die B. des Chlorats durch Zerstörung des Hypochlorits, während die auf das letztere wirkungslosen Oxyde des Zn, Al, Cr, den Gang der Chloridelektrolyse nicht beeinflussen. Vf. empfiehlt deshalb an Stelle der gebräuchlichen Ni-Elektroden die bisher nicht benutzten Zn-Elektroden, die natürlich für saure Elektrolyte nicht verwendbar sind. Einzelheiten vgl. Original. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3.** 532—43. 5/5.) LÖB.

H. W. Foote und **W. C. Chalker**, *Polyjodide des Kaliums, Rubidiums und Caesiums.* Nach Unterss. von ABEGG und HAMBURGER (Ztschr. f. anorg. Ch. **50.** 403; C. **1906.** II. 1383) existieren bei 25° die *Alkaliperjodide*: KJ_7, RbJ_3, RbJ_7, RbJ_9, CsJ_3, CsJ_5 oder CsJ_7 u. CsJ_9. Durch frühere Unterss. anderer Autoren war die Existenz der Verbb. KJ_3, RbJ_3, CsJ_3 und CsJ_5 festgestellt worden. FOOTE (Amer. Chem. Journ. **29.** 203; C. **1903.** I. 1383) hat die Löslichkeit wechselnder Gemische von Caesiumjodid und Jod in W. bei Temperaturen unter und über 25° bestimmt. ABEGG und HAMBURGER haben eine im Prinzip ähnliche Methode angewandt. Diese bestand im wesentlichen darin, daß Alkalijodid im Thermostaten bei 25° mit wechselnden Mengen einer nahezu gesättigten Lsg. von Jod in Benzol geschüttelt wurde, bis sich die Konzentration der Jodlsg. nicht mehr veränderte. Aus der Zus. der Lsg. wurde auf die Zus. der festen Rückstände geschlossen. Vff. haben nun die früheren Verss. von FOOTE bei 25° wiederholt. Entsprechende

Digitized by Google

Verss. wurden mit Kalium- und Rubidiumjodid ausgeführt. Es wurde jedoch nicht nur die Zus. der Legg., sondern auch die der festen Rückstände genau ermittelt. Nach den Ergebnissen dieser Unterss. existieren bei 25° die von früheren Autoren beschriebenen Verbb. KJ_3, RbJ_3, CsJ_3 und CsJ_5, sowie die von ABEGG und HAMBURGER beschriebene Verb. KJ_7. Dagegen wurde kein Anzeichen für die Existenz der von ABEGG und HAMBURGER beschriebenen Verbb. RbJ_7, RbJ_9, CsJ_7 u. CsJ_9 gefunden. (Amer. Chem. Journ. **39**. 561—67. Mai. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.)

ALEXANDER.

John Johnston, *Über die Dissoziationsdrucke einiger Metallhydroxyde und -carbonate.* Es werden die Dissoziationsdrucke von *Calciumhydroxyd*, *Strontiumhydroxyd*, *Lithiumhydroxyd*, *Natriumhydroxyd*, *Magnesiumhydroxyd*, *Lithiumcarbonat*, *Natriumcarbonat* und ferner folgender Krystallhydrate: $Ba(OH)_2 \cdot 16H_2O$; $Ba(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ u. $Sr(OH)_2 \cdot 2H_2O$ gemessen. Die Messung geschieht zum Teil nach der dynamischen Methode von BRILL (Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 375; C. **1905**. II. 100), indem ein Luftstrom von bekanntem Wasserdampfpartialdruck über ein erhitztes Tiegelchen mit dem Hydroxyd geleitet und die Temperatur bestimmt wird, bei der Gewichtsverlust eintritt. Andere Versuchsreihen werden nach der statischen Methode ausgeführt, in einem Platinrohr mit der Substanz, das in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt wird, u. das durch einen Luftpuffer mit einem Manometer in Verbindung steht. Für die Hydroxyde lassen sich die Resultate ungefähr durch Formeln von der Gestalt $t' = at_w + b$ wiedergeben, worin t' die Temperatur, bei der der Wasserdissoziationsdruck des Hydroxyds p mm ist, t_w die Temperatur, bei der Wasser einen Dampfdruck gleich p hätte, und a u. b Konstanten bedeuten. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der a- und b-Werte, sowie einiger der gemessenen Drucke, ferner der „*Dissoziationstemperaturen*" T_1 (nach BRILL, die Temperaturen, bei denen der Druck des gasförmigen Dissoziationsprod. gleich eine Atmosphäre wird), sowie der aus den Reaktionsisochoren berechneten Werte Q für die *Dissoziationswärmen*. Die mit einem Sternchen bezeichneten Werte sind extrapoliert:

		$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Li(OH)$	$Mg(OH)_2$	Li_2CO_3	Na_2CO_3
t' für einen Druck von p mm	5 mm	—	—	—	—	—	740°	940°
	9,2 mm	369°	452°	630°	561°	35°	—	—
	10 mm	—	—	—	—	—	783°	1100°?
	31,5 mm	408°	524°	710°	628°	53°	—	—
	50 mm	—	—	—	—	—	930°	—
	92 mm	448°	597?	789°	700°	74°	—	—
	100 mm	—	—	—	—	—	1010°	—
	234 mm	488°	670°	870°	782°	100°	—	—
	526 mm	527°	742°	951°	875°	147°	—	—
T_1	760	547°	778°	998°	924°	ca. 200°*	1270°*	ca. 1500°*
Q kg-cal	—	25,4	20,7	27,8	24,0	?	?	—
a	—	1,98	3,62	4,0	3,9?	ca. 1	—	—
b	—	349	416	590	530	?	—	—

Ordnet man die Hydroxyde und die Carbonate der Elemente nach der Größe der Dissoziationstemperatur, also nach der Leichtigkeit, mit der diese Verbb. dissoziieren, so ergibt sich dieselbe Reihefolge wie im periodischen System.

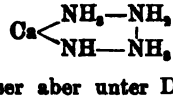
Die Q-Werte der obigen Tabelle erlauben eine Überprüfung der Gültigkeit des neuen NERNSTschen Wärmetheorems in ähnlicher Weise u. mit analogen Näherungsformeln, wie sie BRILL (Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 735; C. **1907**. I. 862) für die Carbonate vorgenommen hat. Die so nach NERNST berechneten Q-Werte stimmen

Digitized by Google

mit den beobachteten nur schlecht überein, was vielleicht auf das abnormale Verhalten des Wasserdampfes zurückzuführen ist. Dagegen gibt die RAMSAY-YOUNGsche Regel für die korrespondierenden Temperaturen zweier verdampfender Stoffe, wonach $T - T' = A + B(T_w - T_w')$ ist, auf die Dissoziationsdrucke der Hydroxyde mit W. als Vergleichsstoff angewendet, ziemlich befriedigende Resultate. Es wird schließlich eine theoretische Ableitung der RAMSAY-YOUNGschen Regel u. einige neue Anwendungen derselben gegeben: nimmt man *Wasser* als Vergleichsstoff, so erhält man für die korrespondierenden Tempp. bei der Verdampfung der folgenden Stoffe sehr gut lineare Beziehungen: *Stickstoff*, *Sauerstoff*, die *Halogene*, *Quecksilber*, *Schwefel*, die Alkohole der Fettreihe, die Krystallhydrate und die von TAMMANN bestimmten Dampfdrucke der Lsgg. von NaJ, NaBr, NaCl, $NaNO_3$, KF, K_2CO_3 und $MgCl_2$. Diese Regel läßt sich daher für Interpolationen stets gut verwenden. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 330—58. 31/3. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BRILL.

Hugo Erdmann u. Heinrich van der Smissen, *Zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Calciums.* Die Vff. untersuchen das chemische Verhalten des metallischen Calciums genau. Calcium ist sehr beständig gegen trockenes Sauerstoffgas. Im übrigen ist es sehr reaktionsfähig. *Calciumhydrür*, CaH_2, zers. sich mit W. heftig, ist aber gegen alle wasserfreien Reagenzien reaktionslos. Calciumamalgam wurde erst durch längeres Erhitzen auf 400—500° im Sauerstoffstrom oxydiert. Metallisches Calcium wird schon bei gewöhnlicher Temperatur amalgamiert, doch genügen winzige Spuren von Feuchtigkeit, um das Metall mit einer unsichtbar feinen Oxydschicht zu bekleiden, so daß es dann erst bei 100—200° amalgamiert wird. *Calciumnitrür*, Ca_3N_2, wird am bequemsten durch Einschmelzen von Calciumstücken in einem eisernen Tiegel und Einleiten eines raschen Stickstoffstromes dargestellt. Es wurde, entgegen anderen Angaben, gefunden, daß weder Calciumhydrür mit Stickstoff, noch Calciumnitrür mit Wasserstoff bei 500—800° nachweisbare Mengen Ammoniak liefert.

Calciumammoniak entsteht am bequemsten aus Calciumfeile bei 0°. Es verbrennt an der Luft mit glänzender Feuererscheinung. Die Vff. nehmen für das Calciumammoniak nebenstehende ringförmige Struktur an. Mit *Äthylamin* reagiert Ca erst über 250°, bildet aber nur Nitrür und Hydrür. Mit sd. *Anilin* reagiert Ca; hierbei, besser aber unter Druck bei 200°, entsteht *Calciumanilid*, $(C_6H_5NH)_2Ca$. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver, D. 1,17, unl. in Ä., Bzl., Lg. Zers. sich an der Luft, namentlich an feuchter, augenblicklich unter starker Selbsterhitzung, eventuell unter Erglühen. In trockenem Sauerstoff erfolgt explosionsartige Zers. W. und SS. spalten sofort. Jodäthyl reagiert sofort unter B. von *Äthylanilin*, Benzoylchlorid unter B. von *Benzanilid*, Phosgen unter B. von *s-Diphenylharnstoff*, CS_2 unter B. von *Diphenylthioharnstoff*. Mit SO_2 konnten keine konstanten Prodd. erhalten werden. CO_2 bildet das Calciumsalz der *Carbanilsäure*, $(C_7H_6O_2N)_2Ca$. Weißes, gegen Sauerstoff und W. beständiges Pulver. SS. spalten in CO_2, Anilin- und Calciumsalz. Bei der trockenen Dest. entsteht s-Diphenylharnstoff.



Mit o-Toluidin reagiert Ca erst bei 240°. *Calcium-o-tolylamid*, $(C_7H_8N)_2Ca$, bildet ein weißes Pulver von gleichen Eigenschaften wie das Anilid. Mit CO_2 entsteht *o-tolylcarbaminsaures* Calcium, $(C_8H_8O_2N)_2Ca$. Wird durch SS. und trockene Dest. analog gespalten wie das carbanilsaure Salz. In gleicher Weise entsteht bei 260° *Calcium-p-tolylamid*, $(C_7H_8N)_2Ca$, und aus diesem *p-tolylcarbaminsaures* Calcium und *s-Di-p-tolylharnstoff*. Mit Diphenylamin bildet Ca bei 355° *Calciumdiphenylamid*, $(C_{12}H_{10}N)_2Ca$. Weißes Pulver, das sich mit Spuren von Luft grün färbt und mit trockenem Sauerstoff nur langsam reagiert. Feuchte Luft bewirkt dagegen heftige Zers., eventuell Erglühen, nasser Sauerstoff explosionsartige Oxydation.

Digitized by Google

W. und verd. SS. zers. nur langsam. Kons. H_2SO_4 löst farblos unter B. von Diphenylamin und $CaSO_4$, war die Verb. jedoch vorher mit einer Spur Luft in Berührung gekommen, so ist die Lsg. tief indigoblau. Die Farbe verschwindet mit W. Benzoylchlorid liefert *Diphenylbenzamid*, Phosgen *Tetraphenylharnstoff* oder, wenn es im Überschuß angewandt wird, *Diphenylcarbaminchlorid*, CO_2 *diphenylcarbaminsaures* Calcium. Weißes Pulver, das von SS. sofort gespalten wird. Liefert bei der trockenen Dest. etwas Tetraphenylharnstoff.

Ebenso wie Anilin reagieren anscheinend bei 280° die beiden *Naphthylamine* und bei 240° *p-Anisidin*, jedoch unter durchgreifender Zers. *Benzidin* wird bei 420° noch nicht angegriffen. *Äthylanilin* reagiert bei 290°, doch wurde das Calciumäthylphenylamid nur unrein erhalten. *Acetamid* reagiert bei 100° unter B. einer gallertigen Verb. *Acetanilid* reagiert bei 200° unter B. von Anilin, Aceton und anscheinend Acetaldehyd. *Phenylhydrazin* reagiert bei 100° unter weitgehender Zers. Als Hauptprod. entsteht ein weißes Pulver, dessen Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Es zersetzt sich selbst mit trockenem Sauerstoff unter blendender Feuererscheinung explosionsartig. Auch CO_2 wird so heftig absorbiert, daß völlige Zers. eintritt.

Entgegen den Angaben von MOISSAN reagiert Calciumhydrür mit SO_2 nicht. Die angegebene B. von Hydrosulfit trat auch nicht spurenweise ein. Auch die Angabe von MOISSAN, daß Calciumhydrür mit Acetylen Calciumacetylen bildet, wurde nicht bestätigt gefunden, ebensowenig die B. von Formiat aus Calciumhydrür und CO_2. In beiden Fällen blieb das Calciumhydrür unverändert. Auf *Benzol*, *Naphthalin*, *Trimethylmethan* und *Acenaphthen* wirkt Calcium bei 400° noch nicht ein. Mit *Fluoren* entsteht eine schwarze M. Absol. *Essigester* reagiert erst bei 300°, bei Ggw. von einer Spur A. dagegen schon bei 150°. Die entstehende Verb. wurde noch nicht untersucht. In *Acetessigester* löst sich Ca über 100° unter Wasserstoffentw. auf. Unter Verwendung von Naphthalin als Verdünnungsmittel erhält man bei 150° reinen *Calciumacetessigester*, $(C_6H_9O_3)_2Ca$. Mikrokrystallinisches, weißes Pulver, sll. in A., Chlf., h. Bzl. und Naphthalin, wl. in W., Ä. und Lg. F. 215 bis 220° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Auch *Äthylacetessigester* reagiert bei 170° und *Malonester* bei 160—180° mit Ca ebenso, doch konnte das Prod. nicht rein erhalten werden. (LIEBIGs Ann. **361**. 32—68. 22/5. [8/3.] Berlin. Anorgan.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) POSNER.

J. D'ANS, *Über Caesiumdicalciumsulfat*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 187; C. **1908**. I. 926.) Zu seiner Darst. versetzt man nicht zu verd. Lsgg. von Cs_2SO_4 mit Gips. Nach einigen Stunden ist dieser vollkommen umgewandelt. Das gebildete Salz, $Ca_2Cs_2(SO_4)_3$, erinnert in seiner äußeren Form u. Mk. an die analogen NH_4- u. Rb-Salze. Die Mutterlauge kann mit 50%ig. A., dann mit A. u. Ä. entfernt werden. Das — anscheinend einzige beständige — Doppelsulfat des Cs mit Ca ist außerordentlich beständig, je höher die Temperatur, um so mehr. — Eine Zusammenstellung der bekannten Doppelsulfate der Kaliumklasse mit Ca zeigt, daß sich ausnahmslos die Beständigkeit mit steigendem Atomgew. des Alkalis gegen niedrigere Temperaturen verschiebt. NH_4 nimmt dabei stets eine Mittelstellung zwischen K u. Rb ein. Calciumdoppelsulfate des Thalliums zu erhalten, gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1776—77. 23/5. [7/5.] Chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Darmstadt.) BLOCH.

J. D'ANS, *Neutrale Tripelsulfate des Calciums*. Der Vf. stellte eine Anzahl von „Polyhaliten" des K u. NH_4 mit Cu, Cd, Ni u. Zn her. Man kocht genügend konz. Lsgg. des Metall- und Alkalisulfats mit Gips, wobei nach kurzer Zeit die B. des „Polyhalits" schon mkr. erkennbar ist. Dann kocht man weiter, bis der Gips

Digitized by Google

vollständig umgewandelt ist, saugt warm ab, wäscht rasch mit wenig W., verd. A., zuletzt A. und Ä. und trocknet. Besonders leicht gelingt die Darst. des *Kupferkaliumpolyhalits* und des *Nickelkaliumpolyhalits*. Der Vf. führt die Analysen des *Kupferammonium-* und *Cadmiumkaliumpolyhalits*, $Ca_2Cu(NH_4)_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, resp. $Ca_2CdK_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ an. Weiter erhielt der Vf. *Zinkkaliumpolyhalit*. Die Kalium- u. Ammoniumpolyhalite des Cu sind hellblau, das NH_4-Salz etwas dunkler als das K-Salz. Die neuen Polyhalite, besonders der Kupferkaliumpolyhalit, krystallisieren besser als der eigentliche Polyhalit. — Zur Darst. des *Polyhalits*, $Ca_2MgK_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, selbst kocht man (besser als die Methode von BASCH, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 1084; C. **1901**. I. 197) die Lsg., die möglichst konz. an $MgSO_4$ noch etwa 4 g K_2SO_4 auf 100 g W. enthält, mit Gips oder besser einer Mischung von Syngenit u. Gips. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1777—79. 23/5. [7/5.] Chem. Inst. der Techn. Hochsch. Darmstadt.) BLOCH.

E. Wedekind, *Über kolloides Zirkonium*. (Zum Teil nach Verss. von **S. Judd Lewis**.) (Cf. Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 631. [1903]; Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 385; C. **1905**. II. 444; Chem.-Ztg. **31**. 654; C. **1907**. II. 667). Zirkonkaliumfluorid und metallisches Kalium wurden in einem kupfernen App. mit wassergekühlten Bleidichtungen unter trocknem Ä. zusammengegeben und nach Abdestillieren des Ä. im Vakuum 30—40 Minuten mit Gebläse erhitzt. Nach Abkühlen mit Eiswasser wurde das überschüssige K mit absol. A. entfernt, und der harte Rückstand mit A. verrieben und ausgewaschen und mit W. von KF befreit. Unverändertes Zirkonkaliumfluorid darf nicht mehr vorhanden sein (was bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse gelingt, wenn man Na statt K verwendet), da sonst Zr bei der Behandlung mit Mineralsäuren erheblich gelöst wird. Wäscht man das Zr nach Digestion mit verd. S. (Entfernung von Oxyd, bezw. Hydroxyd) auf dem Filter mit k. W., gelingt es relativ leicht, eine säurefreie kolloide Zr-Lsg. in W., die durch Dialysieren in Pergamentschläuchen leicht weiter gereinigt werden kann, zu erhalten. Ist der Gehalt an Kolloid erschöpft, können durch Behandeln mit verd. HCl weitere Kolloidlsgg. erhalten werden. Das so dargestellte sehr beständige, grauschwarze, schwarz opalescierende *Zirkonium-Hydrosol* zeigt typische Kolloidrkk. (Einzelheiten siehe im Original); alkal. Elektrolyte (einschließlich der Salze, welche durch Hydrolyse OH'-Ionen liefern), Pikrinsäure, Arsensäure koagulieren, saure Elektrolyte meist nicht; je höher das At.-Gew. der Kationen, desto geringer die Koagulationsfähigkeit eines Salzes; Zr wandert nach der Kathode.

Nach ultramikroskopischen Verss. von **Siedentopf** zeigen die Kolloidteilchen zwei Größenklassen, erste und vierte; die Amplitude ihrer BROWNschen Bewegung beträgt bei 16° 1, bezw. 6 μ. — Das getrocknete Kolloid enthielt 87,5—80% Gesamt-Zr und 36—71% ungebundenes Zr; das Hydrogel ca. 2,7% W., 31,2% freies Zr, 47,6% gebundenes Zr. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 289—93. April. [März.] Tübingen). GROSCHUFF.

H. Kreusler, *Über reines Eisen*. Das beste Elektrolyteisen des Handels ist unrein. Der Vf. geht vom reinsten MOHRschen Salz aus, das mit reinster Oxalsäure gefällt wird; wobei alle Reagenzien (H_2O, HCl) vorher sorgfältig gereinigt werden. Prüft man Eisen auf Schwefel, so löst sich in der S. erst alles reine Eisen auf, und die Schwefelrk. tritt erst am Ende der Auflösung ein. Das Eisenoxalat wird zu Oxyd verbrannt, wobei eine Ätherflamme benutzt wird, weil aus einer Leuchtgasflamme stets Schwefel gebunden wird. Das Oxyd wird mit elektrolytischem Wasserstoff in einem Hartglasrohr reduziert. Diese Darstellung muß mehrmals wiederholt werden, da das Fe noch Schwefel enthält. Es wird in HCl gel. und wie oben behandelt. Bei der Reduktion sind *Porzellan*app. auszuschließen, da feuchter Wasser-

Digitized by Google

stoff aus ihnen merkliche Mengen *Schwefelwasserstoff* bildet (aus dem Schwerspat der Glasur). Das gleiche gilt in schwächerem Maße auch für Glas. *Quarz*app. werden von heißem Eisenoxyd angegriffen, doch ist die Silicatkruste leicht zu entfernen.

Auch das im Quarzrohr hergestellte Eisen enthält Schwefelspuren, weil der amorphe Quarz in der Hitze gasdurchlässig ist. Das lockere Eisen wird hydraulisch zu Stiften gepreßt, zwischen denen im Vakuum mit 100 Amp. ein Lichtbogen erzeugt wird. Die abschmelzenden Eisenkugeln werden in Quecksilber aufgefangen. Die dabei frei werdenden Gase werden im App. selbst spektral untersucht. Das so erhaltene Eisen enthält kaum Schwefel ($^1/_{50\,000}$—$^1/_{100\,000}$ des S-Gehaltes von bestem Dynamoblech) Mn, Cu, Ni können zu ca. 0,001% vorhanden sein. Ein wenig Wasserstoff ist nach einmaligem Schmelzen noch vorhanden. Das reine Eisen ähnelt im Aussehen dem Platin, ist politurfähig, krystallinisch, grauweiß, sehr duktil und zähe. HCl greift es auch beim Kochen nicht merklich an, nur wenn es mit einem edleren Metall eine Kette bildet. HNO_3 löst das Fe leicht. Das reine Eisen zeigt stärkere Hysteresis als weniger reines. Der spezifische Widerstand ist bei 0° $0{,}094 \times 10^{-4}$, der mittlere Temperaturkoeffizient des Leitvermögens zwischen 0 u. 100° 0,0055. Diese Konstanten ändern sich bei der Erhitzung auf Gelbglut im Gegensatz zu weniger reinem Eisen nicht. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 344—50. 15/5. [1/5°.]) W. A. Roth-Greifswald.

G. A. Hemsalech u. C. de Watteville, *Über das Spektrum des Eisens in der Flamme des Knallgasgebläses.* Die Vff. beobachten nach ihrem entsprechend abgeänderten Verf. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1266; **146**. 748; C. **1908**. I. 592. 1825) die zahlreichen Linien des Fe (vgl. Original) u. finden eine Energiekonzentration zwischen λ 3500 und λ 3900, wo die stärksten Linien auftreten. Die im Knallgasgebläse auftretenden Linien sind auch die stärksten bei Anwendung von Eisenbogenlicht. Die dem Fe im Sirius zugeschriebenen Linien finden sich fast alle in dem Eisenspektrum im Knallgasgebläse mit Ausnahme der dem Protofer zugeschriebenen Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 962—65. [11/5.*].) Löb.

J. T. Conroy, *Einige Absetzungen von Eisensalzen.* In den Krystallisiergefäßen von *Ferrosulfatlsgg.* bildet sich ein harter Bodensatz des Salzes $FeSO_4 + 5H_2O$, das beim Behandeln mit W. zum Teil in Lsg. geht unter gleichzeitiger B. eines schweren, weißen Pulvers, das auch durch Verwitterung des Pentahydrats beim Liegen an der Luft entsteht und die Zus. $FeSO_4 + 2H_2O$ hat. — In den Röhren des Überhitzers des Deaconprozesses setzt sich ein basisches *Ferrochlorid* ab, das nach seinem Aussehen durch einen Sublimationsprozeß dorthin gelangt; es scheint dieselbe Substanz zu sein, die Liebig und Wöhler beim Überleiten von Chlorwasserstoff über rotglühende Eisenspäne erhielten. — Werden beim Deaconprozeß frisch geteerte Röhren verwendet, so kann man im Kondensator *Hexachlorbenzol* beobachten, das offenbar durch Einw. von Chlor auf die Teersubstanz entsteht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 367—68. 30/4. [15/1.*] Liverpool.) Franz.

I. Bellucci und P. de Cesaris, *Über die möglichen Konstitutionsformeln der Ferronitrosulfüre.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 424; C. **1908**. I. 1922.) Vff. bestätigen vollkommen die von Pawel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 2600) aufgestellten Gleichungen über die Umwandlung der Ferronitrosulfüre $[Fe_4(NO)_4S_3]R'$ durch w. Alkalien in $[Fe(NO)_2S]R'$, bezw. die entgegengesetzte Verwandlung bei Einw. von CO_2 in wss. Lsg. Die folgenden zwei Gleichungen geben ein Bild von diesen Umwandlungen:

Digitized by Google

$$2[Fe_4(NO)_7S_3]K + 4KOH = 6[Fe(NO)_2S]K + Fe_2O_3 + N_2O + 2H_2O,$$
$$4[Fe(NO)_2S]K + CO_2 + H_2O = [Fe_4(NO)_7S_3]K + H_2S + KOH + K_2CO_3.$$

Vff. kommen zu dem Schluß, daß die Konstitution der Nitrosulfüre durch Formel I. oder II. wiedergegeben werden kann, die beide von einem u. demselben

I. $\left[Fe^{\cdot\cdot}\left(Fe''\begin{matrix}NO\\(NO)'\\S\\NO\end{matrix}\right)^{2}\right]K$ II. $\left[Fe^{\cdot\cdot}\left(Fe^{\cdot}\begin{matrix}(NO)^{2}\\S\\NO\end{matrix}\right)^{2}\right]K$

durch den Vers. erwiesenen Schema sich ableiten u. sich nur durch den Oxydationsgrad der Eisenatome unterscheiden. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln läßt sich noch nicht treffen, da beide den bisherigen Ergebnissen der Verss. entsprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 545—52. 26/4. Rom. Univ.-Inst. für allgemeine Chemie.) ROTH-Cöthen.

Ed. Chauvenet, *Thoriumoxyfluorid und Thoriumfluorid.* Wird das aus Silberfluorid u. Thoriumnitrat erhältliche wasserhaltige Thoriumfluorid im Platinschiffchen in einem Strom wasserfreier HF auf 800° erhitzt oder das durch Fällen einer Thoriumnitratlsg. mittels H_2SiF_6 gewonnene Thoriumfluorsilicat in einem langsamen H-Strom zers., so entsteht *Thoriumoxyfluorid*, $ThOF_2$, weißes, amorphes, unl. Pulver, welches bei der Einw. von H_2SO_4 HF entwickelt. Durch Überleiten von wasserfreier, gasförmiger HF über wasserfreies Thoriumchlorid oder noch besser über Thoriumbromid, erhält man bei 350—400° glatt wasserfreies *Thoriumfluorid*, ThF_4, weißes, amorphes, gegen H_2SO_4 beständiges Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 973—74. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Dubois, *Über die Jodmercurate des Thoriums und Aluminiums.* Aus der durch abwechselndes Auflösen von ThJ_4 und HgJ_2 in w. W. bis zur jeweiligen Sättigung gewonnenen Fl. schied sich beim Erkalten zunächst etwas HgJ_2 und sodann ein sehr wenig beständiges, außerordentlich zerfließliches Jodmercurat von der Zus.: $ThJ_4 \cdot 5HgJ_2 \cdot 18H_2O$ ab, welches durch W. rasch zersetzt wird. Die dunkelbraune Mutterlauge erhielt durch Schütteln mit Hg_2J_2 eine gelbe Färbung; $D.^{18,9}$ 3,512, Zus.: 10,07, 10,26% Th, 21,99, 22,26% Hg, 51,18, 51,23% J, 16,76, 16,25% W. — Die Mutterlauge des kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 713; C. 1907. II. 2025) beschriebenen Aluminiumoxyjodmercurats schied über BaO im Laufe einiger Monate eine geringe Menge außerordentlich zerfließlicher Prismen von der Zus.: $AlJ_3 \cdot HgJ_2 \cdot 8H_2O$, l. in W. ohne Zers., ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1027—28. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Stadeler, *Beitrag zur Kenntnis des Mangans und seiner Legierungen mit Kohlenstoff. Mangan* mit mehr als 96% Mn (F. 1207°, D. 7,089; allotrope von Wärmetönungen begleitete Umwandlungen sind [nach mit LINDEKscher Schaltung aufgenommenen Abkühlungskurven] nicht vorhanden) konnte Vf. im Handel nicht erhalten. Raffinationsverss. scheiterten daran, daß bei Abnahme des Gehaltes an der einen Verunreinigung andere zunahmen (beim Schmelzen mit 5% $KMnO_4$ nahm Si von 1,3% auf 0,29% ab, Fe infolge Abbrands und Verdampfens des Mn von 1 auf 2% zu, während Al [1,46%] unverändert blieb). Das Metall (100 g) wurde im Kryptolofen (Beschreibung s. im Original) unter N_2 in Schamottetiegeln, die mit Magnesit ausgeschmiert waren, geschmolzen.

Mangan-Kohlenstoff-Legierungen. Kohlenstoff wurde als Zuckerkohle zugegeben. Durch hohes Erhitzen (bis 2000°) im Kohletiegel konnten an Kohle gesättigte Schmelzen (6,72% C) erhalten werden. *Mangancarbid*, Mn_3C, (6,72%, F. 1217°,

Digitized by Google

D. 6,888). Mn u. Mn_3C geben eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Maximum in der Erstarrungskurve bei 3,32% C und 1271° (von Mn bis zum Maximum polygonale Körner, vom Maximum bis Mn_3C nadelförmig; Bruch weiß und silberartig); bei fallender Temperatur tritt nach thermischen und mkr. Unterss. in Verb. mit Glüh- und Anlaßverss. bei 0—3,60% C eine Entmischung der Mischkrystalle (Maximum der Entmischungskurve) 3,60% u. 855°) ein. Zementierverss. verliefen negativ. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotographien beigefügt. (Metallurgie 5. 260—67. 8/5. 281—88. 22/5. Aachen. Eisenhüttenmännisches Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Starke, *Einige Versuche über die Sekundärstrahlen des Radiums.* (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 267—84. — C. 1908. I. 1515.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn u. Lise Meitner, *Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente.* Die wahren Absorptionskoeffizienten der β-Strahlen werden bei der Absorption mittels Metallfiltern nicht erhalten, da die Sekundärstrahlen, die reflektierten Strahlen etc. Verwicklungen herbeiführen. Untersucht werden verschiedene Thorderivate (Nomenklatur s. Physikal. Ztschr. 9. 245; C. 1908. I. 1820) U + UX, Radioblei, Radium E_2 und Ra. Das Elektroskop ist unten durch eine 0,045 mm dicke Al-Folie bedeckt (ca. 7 cm Luft entsprechend), welche nur die rascheren β-Strahlen durchläßt. Die radioaktiven Substanzen befinden sich, mit wechselnden Al-Schichten bedeckt, etwa 3 cm unter dem Elektroskop. Alle Resultate beziehen sich auf diese Anordnung. Die Mesothorpräparate enthalten ca. 1‰ Ra; das Radiothor wird, wenn das ursprünglich vorhandene ThX zerfallen ist, von Zeit zu Zeit abgetrennt. Weder bei dünnen, noch bei dicken Al-Schichten gehorcht die Absorption einem reinen Exponentialgesetz. Für Th 2 erhält man dieselben Kurven wie für das komplexe Mesothor. Beim aktiven Beschlag des Th (β-Strahler: ThA + B + C) liegen die Verhältnisse anders als beim Mesothor. Die Absorption folgt bei dicker aktiver Schicht fast genau einem Exponentialgesetz, bei dünner Schicht finden sich für wenig Al-Folien deutliche Abweichungen (zu geringe Absorption). Verwendet man die aktive Substanz in dünner Schicht, nimmt aber dicke Al-Folie, so erhält man einen ganz anderen Verlauf. Es zeigt sich, daß die β-Strahlen des ThA sehr stark ionisierende Wrkg. besitzen, aber leicht absorbierbar sind. Die Absorption der β-Strahlen von ThB + C allein gehorcht streng dem Exponentialgesetz. Die Abscheidung des ThB + C auf Nickelblech in saurer Lsg. (v. LERCH) ist im allgemeinen besser als das Niederreißen mit Tierkohle (LEVIN), zur schnellen Trennung von ThA ist das Tierkohleverfahren jedoch sehr geeignet. Auf zwei unabhängigen Wegen wird ermittelt, daß der Anteil der der ThA-Strahlung an der gesamten β-Ionisation des aktiven Nd. ca. 45% ist. Untersucht man ein reines ThA-Präparat mehrmals hintereinander, so treten allmählich die stärker durchdringenden Strahlen des ThB + C immer mehr hervor. 0,051 mm Al absorbiert schon die Hälfte der β-Strahlung des ThA. Die β-Strahlung eines reinen ThA-Präparates wird, ebenso wie die von ThB + C, nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert. Die Vff. untersuchen noch mehr β-Strahlen, in der Voraussetzung, daß Abweichungen vom Eponentialgesetz auf Mangel an Einheitlichkeit der strahlenden Körper zurückzuführen ist. Für U und UX finden die Vff., wie bei den leicht absorbierbaren β-Strahlen des UX zu erwarten ist, die gleichen Kurven, die dem Exponentialgesetz streng gehorchen. Bei RaB und C zeigt die geschwungene Kurve deutlich die komplexe Natur der β-Strahlen. Ähnliches gilt in schwächerem Maße für die β-Strahlung von Radioblei. Die Vff. isolieren das RaE_2 aus dem Radioblei durch Kochen mit Tierkohle ziemlich vollständig; sie finden wieder eine merkliche Abflachung der Absorptionskurve, die, wie sie durch Nebenversuche

Digitized by Google

nachweisen, von einer Verunreinigung durch Ra herrührt. Nach deren Entfernung finden sie wie beim ThA u. ThB + C eine reine Exponentialkurve. Das Gleiche gilt für künstliche Mischungen verschieden schnell zerfallender aktiver Körper: ist die Verunreinigung zerfallen, so sind die Absorptionskurven die theoretischen geworden. Dann müßte die β-Strahlung des Mesothors, die nie die theoretischen Kurven gab, komplexer Natur sein; wenn einheitliche β-Strahlensubstanzen, wie das bei α-Strahlen der Fall ist, nur eine Art von β-Strahlen aussenden, müßte das Th2 komplex sein, was bisher noch nicht konstatiert werden konnte. Bezüglich der β-Strahlen des Ra u. Aktiniums sind die Verhältnisse noch nicht gut zu übersehen. Die β-Strahlen des Mesothoriums liegen in ihrer Durchdringbarkeit zwischen denen des ThA und des Th B + C. Die rein logarithmischen Absorptionskurven erklären sich daraus, daß die Geschwindigkeit der β-Strahlen beim Durchgang durch die Materie nicht geändert wird. (Physikal. Ztschr. **9**. 321—33. 15/5. [8/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

R. D. Kleeman, *Über die verschiedenen Arten der γ-Strahlen des Radiums und die sekundären γ-Strahlen, die sie erzeugen.* Der Vf. hat früher nachgewiesen, daß die γ-Strahlen des Radiums nicht homogen sind, sondern aus verschiedenen Gruppen von Strahlen bestehen (Philos. Magazine [6] **14**. 618; C. **1908**. I. 326). Die vorliegende Abhandlung führt die Unters. dieser Frage weiter und beschäftigt sich auch mit den sekundären Strahlen. Als Sekundärstrahlen werden verschiedene Metalle, ferner Schwefel und Kohle benutzt. Alle diese Materialien lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die Sekundärstrahlung jeder Gruppe unterscheidet sich von der jeder anderen Gruppe. Aber auch die Strahlen einer Gruppe sind nicht völlig homogen, sondern sind nur untereinander weniger verschieden als von denen der anderen Gruppe. Jede Gruppe der Sekundärstrahlen entspricht einer Gruppe der Primärstrahlen, ist jedoch leichter absorbierbar als diese. Jeder Stoff sendet diejenigen Sekundärstrahlen am wenigsten aus, die er am besten absorbiert. Wahrscheinlich bestehen ähnliche Beziehungen auch für Röntgenstrahlen. (Philos. Magazine [6] **15**. 638—63. Mai. [18/2.] Cavendish Lab. Cambridge.) Sackur.

Bertram B. Boltwood, *Über Ionium, ein neues radioaktives Element.* (Vgl. Amer. Journ. Science, Silliman [4] **24**. 370; C. **1907**. II. 1592.) Vf. beschreibt zunächst ausführlich die von ihm und anderen Forschern angestellten Verss., deren Ergebnis die Entdeckung des neuen, die Muttersubstanz des Radiums darstellenden Elementes *Ionium* war. Die stärksten und reinsten Präparate werden erhalten, wenn man eine Lösung von Carnotit in Salzsäure mit den Chloriden von seltenen Erden versetzt und diese dann wie üblich als Oxalate fällt. Die weitere Trennung erfolgte gemeinsam mit dem Thorium durch wiederholte Fällung mit Thiosulfat. Schließlich erhielt Vf. etwa 1 mg, dessen Aktivität mehrere tausend mal größer war als die des Urans. Ionium sendet α-Strahlen vom Wirkungsbereich 2,8 cm in Luft aus und möglicherweise auch β-Strahlen, die leichter absorbiert werden, als die β-Strahlen des Urans X. Das Verhältnis der Aktivitäten von Ionium und Radium ist 0,76 (cf. Amer. Journ. Science, Silliman [4] **25**. 291; C. **1908**. I. 1903). Die Geschwindigkeit, mit welcher das Radium aus Lösungen des Ioniums entsteht, bleibt innerhalb 500 Tagen konstant; daraus folgt, daß die Halbperiode des Ioniums mindestens 25 Jahre beträgt. Seine Bildung aus Uranlösungen konnte, allerdings nur zu einem sehr geringen Betrage, direkt nachgewiesen werden. Seinen chemischen Eigenschaften nach steht das Ionium dem Thorium sehr nahe; es wird daher auch wahrscheinlich fast dasselbe Atomgewicht wie dieses besitzen. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **25**. 365—81. Mai. [28/2.] New Haven, Conn.) Sackur.

Digitized by Google

H. Pélabon, *Über die Verbindungen, welche das Silberselenid mit den Arsen-, Antimon- und Wismutseleniden bilden kann.* Aus dem Studium der Schmelzbarkeitskurven der Gemische von Silberselenid mit Bi_2Se_3, Sb_2Se_3 u. As_2Se_3 ergab sich, daß die 3 Maxima, welche den *Verbb.* $3Ag_2Se \cdot 4Bi_2Se_3$, $3Ag_2Se \cdot 4Sb_2Se_3$, $3Ag_2Se \cdot 4As_2Se_3$ entsprechen, auf der gleichen Ordinate liegen, und daß dieselbe Anzahl von Molekülen eines jeden der 3 Selenide die gleiche Erniedrigung des E. des Silberselenids hervorruft. Die aus dem Silberselenid u. SbSe, Sb_2Se_4 u. Sb_4Se_5 gebildeten Systeme lieferten Schmelzbarkeitskurven von der gleichen allgemeinen Form, wie die oben genannten Gemische. Die Maxima entsprachen den Gemischen $SbSe \cdot {}^1/_2Ag_2Se$, $Sb_2Se_4 \cdot Ag_2Se$ u. $4Sb_4Se_5 \cdot 5Ag_2Se$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 975—77. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. Stansbie, *Die Reaktionen von Kupfer, Wismut und Silber mit Salpetersäure.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 1071; C. **1907**. I. 324.) Vf. löst reines Kupfer, Wismut und Silber bei 65° in Salpetersäure (D. 1,2) auf, sammelt das entstehende Gas nach dem Waschen mit Natronlauge in einer Bürette und bestimmt in der alkal. Lsg. wie auch in der mit Alkalicarbonat alkal. gemachten Salzlsg. die salpetrige S. mit Permanganat. Hierbei wird gefunden, daß in Übereinstimmung mit DIVERS (Journ. Chem. Soc. London **43**. 443) alle drei Metalle in molekulare Gemenge von Nitrat und Nitrit übergeführt werden; die Gasentw. ist auf sekundäre Rkk. zurückzuführen, die die salpetrige S. unter dem Einfluß zu hoher Konzentration und Temperatur erleidet. Diese sekundären Rkk. scheinen beim Ag-Salz einfacher zu sein als bei den beiden anderen, da bei diesem kein Stickstoff frei wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 365—66. 30/4. [13/2.*].) FRANZ.

W. Guertler, *Über die Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbindungen.* (*Bemerkung zu einer Arbeit von M. Philips „Über das Siliciumkupfer“*). M. PHILIPS hat sich (Metallurgie **4**. 587. 613) mit der Frage nach der Formel des *in Kupfersiliciumlegierungen enthaltenen Silicides* befaßt und mittels Rückstandsanalyse die Formel Cu_7Si_2 gefunden, wenn die Legierungen aus Gemengen dieses Silicides mit überschüssigem freien Si bestanden. Diese Formel steht im Widerspruch zu der von RUDOLFI aus thermischen Unterss. gefolgerten Formel Cu_2Si (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 216; C. **1907**. I. 1393.). PHILIPS hat aus der feingepulverten Legierung einmal das freie Si durch heiße Lsgg. von KOH u. Soda herausgelöst u. das hinterbleibende Silicid analysiert, er hat aber keinen Beweis dafür erbracht, daß der analysierte Körper nicht etwa ein heterogenes Gemenge verschiedener Substanzen war. Und doch ist es eine Tatsache, die Vf. früher schon an Fe und Ni-Si-Legierungen mit festgestellt hat (GUERTLER u. TAMMANN Ztschr. f. anorg. Ch. **47**. 163; C. **1905**. II. 1488), daß auch das Silicid in Alkalien l. ist, sich aber bald mit einem schützenden Häutchen Metall überzieht. Die Analyse des so behandelten Silicids würde also immer zu hohen Metallgehalt liefern.

Das andere Mal hat PHILIPS das Gemenge Silicid u. Si mit Königswasser behandelt. Das Si des Silicids wird dabei zu SiO_2 oxydiert, das freie Si aber bleibt unverändert und entwickelt bei der Behandlung mit Alkalilauge H_2, aus dessen Menge die Menge freien Si in der Legierung berechnet wird. Dagegen hat Vf. einzuwenden, daß ebenso wie metall. Si nach Unterss. von PHILIPS entgegen bisherigen Anschauungen von HF angegriffen wird, es auch sehr wohl entgegen den bisherigen Annahmen von Königswasser angegriffen werden könnte.

Vf. glaubt, daß sich bei Beachtung der von ihm angegebenen Fehlerquellen vor allem durch Erbringung des Homogenitätsbeweises sehr wohl die nötige Über-

Digitized by Google

einstimmung zwischen den Formeln der Silicide aus Rückstandsanalysen u. thermischen Unterss. erzielen läßt. (Metallurgie **5**. 184—86. 22/3.) LEIMBACH.

E. Rudolfi, *Über die Verwendung von Rückstandsanalysen zur Feststellung der Formeln von Metallverbindungen.* Vf. wendet sich gegen einige irrige Bemerkungen sowie gegen „eine ganz verfehlte und irreführende Auffassung" in einem Aufsatze von GUERTLER über denselben Gegenstand (S. voranst. Referat). GUERTLER sucht einen zu niedrigen Si-Gehalt der Cu-Silicide, wie ihn PHILIPS gefunden hat, zu erklären, während er selbst in seiner einzigen eigenen Rückstandsanalyse (Ztschr. f. anorg. Ch. **47**. 177) einen um 1,4% zu hohen Si-Gehalt gefunden hat. Auch läßt sich aus dem periodischen System kein ähnliches Verhalten des Cu u. Ni ableiten. An einer Anzahl konkreter Beispiele beweist Vf. dann die Unzulänglichkeit der Rückstandsanalyse. Ein der chemischen Homogenitätsprüfung nicht standhaltender Rückstand kann eine wohldefinierte Verb. sein, u. ein in jeder Hinsicht vollständig homogener Rückstand braucht durchaus nicht in der betreffenden Legierung als Krystallart vorhanden zu sein. Eine isolierte Krystallart braucht keine chemische Verb. zu sein. Die Rückstandsanalyse kann darum nur als Hilfsmethode in Betracht kommen, während die einzige selbständige Methode zurzeit nur die auf der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht begründete thermische Methode ist. (Metallurgie **5**. 257—59. 8/5. [1/4.] Göttingen.) LEIMBACH.

A. Gutbier, *Über das Atomgewicht des Wismuts.* II. **A. Gutbier** u. **L. Birckenbach**, *Die Synthese des Wismutoxyds.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 831; C. **1906**. I. 126.) Die jetzt noch ernstlich in Betracht kommenden Beststt. des Atomgewichts des Wismuts schwanken zwischen 208,0 und 208,9. Zur Unters. wurde einerseits ein Wismutoriginalpräparat von CLASSEN, andererseits ein nach den Angaben von SCHNEIDER und schließlich ein nach den Angaben von CLASSEN hergestelltes Präparat von Wismutmetall benutzt und mit diesem die Synthese des Wismutoxyds durchgeführt. Das Wismut wurde in einem besonderen App. (Abbildung im Original) in verd. HNO_3 (D. 1,05) gel., die Lsg. im Porzellantiegel oder in einer Platinschale eingedampft u. der Rückstand wiederum in einem besonderen App. (Abbildung im Original) bis zur Konstanz verglüht. Diese mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Verss. ergaben im Mittel (aus 10 Beststt.) 208,015. Der wahrscheinliche Fehler beträgt $\pm$0,02. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 457—71. 29/4. [18/1.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Miolati, *Zur Kenntnis der komplexen Säuren. I.* 1. **A. Miolati** u. **R. Pizzighelli**, *Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen.* Durch die Unterss. von RIMBACH u. NEIZERT (Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 397; C. **1907**. I. 938) ist festgestellt worden, daß in Mischungen von Molybdänsäure mit anderen SS. komplexe Molybdänsäureverbb. auftreten, doch ist über die Natur der in Lsg. existierenden Verbb. bisher nichts bekannt. Die in dieser Beziehung vorliegenden chemisch-analytischen Unterss. haben wenig Wert. Die Vff. versuchen, diese Frage durch physikalisch-chemische Unterss., insbesondere durch Leitfähigkeitsbestst., zu lösen. Fügt man zu einer Lsg. des Körpers A eine wachsende Menge des Körpers B, welcher mit A reagieren kann, so wird sich irgend eine Eigenschaft der Lsg. (z. B. die Leitfähigkeit) linear ändern, sobald in der Lsg. nur ein einziger Vorgang (z. B. B. einer neuen Molekülgattung) stattfindet. Hat sich der Vorgang vollzogen, so wird weiteres Hinzufügen von B die betr. Eigenschaft anders beeinflussen als vorher und sich in der graphischen Darst. durch eine Unstetigkeit bemerkbar machen. Finden zwei Vorgänge nacheinander statt, so werden zwei Unstetigkeiten bemerkbar werden. Finden zwei Vorgänge gleichzeitig statt, so wird

Digitized by Google

sich die Änderung der betr. Eigenschaft nicht linear, sondern nach der Gleichung einer Kurve vollziehen. Die Vff. haben die Mischungen verschiedener SS. u. von einem Salz mit Molybdänsäure untersucht. Die Darst. der Verss. für Phosphorsäure u. Molybdänsäure ergibt linearen Verlauf u. bei 10 Mol. MoO_3 einen scharfen Knick. Man kann daraus folgern, daß die zweifellos nachgewiesene Phosphorduodekamolybdänsäure in wss. verd. Lsg. in Phosphordekamolybdänsäure u. freie Molybdänsäure zerlegt ist. Für Binatriumphosphat und Molybdänsäure zeigen sich zwei Knicke bei den Punkten $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ u. $= 1 : 16$. Arsensäure u. Molybdänsäure ergaben zwei Knicke für $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ u. $= 1 : 20$. Bei Methylarsonsäure und Molybdänsäure ist der Verlauf anfangs krummlinig, wird aber bald geradlinig. Unstetigkeiten bei 2,5 Mol. MoO_3 u. 10 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Methylarsonsäure ($CH_3 \cdot AsO_3H_2$). Bei Kakodylsäure und Molybdänsäure ist der Verlauf annähernd linear. Bei 4 Mol. MoO_3 scharfer Knick.

2. **A. Miolati** und **Pizzighelli**, *Die Neutralisation der Phosphorwolframsäure.* Für das Problem der Konstitution der komplexen anorganischen SS. ist eine der wichtigsten Fragen die nach der maximalen Wertigkeit der komplexen Anionen. Die gewöhnliche Ansicht über die Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure ist irrig. Diese SS. sind sicher mehr als dreibasisch. MIOLATI hat schon früher (Gaz. chim. ital. **33**. II. 335; C. **1903**. II. 789) durch Leitfähigkeitsbestst. nachgewiesen, daß die Phosphorduodekamolybdänsäure wenigstens sechswertig ist, und daß ihr komplexes Anion bei Abwesenheit von mehr NaOH vollständig in neutrales Natriummolybdat und zweibasisches Natriumphosphat zerlegt wird. In vorliegender Arbeit untersuchen die Vff. die *Phosphorduodekawolframsäure.* Die aus Ä. erhaltenen lufttrockenen Krystalle zeigten die Zus. $P_2O_5, 24\,WO_3, 44\,H_2O$. Benutzt wurde das bei 110° getrocknete Prod. von der Zus. $H_3PO_4, 12\,WO_3, 7\,H_2O$. (Beim Glühen hinterbleibt $HPO_3, 12\,WO_3$.) Gegen Phenolphthalein verbraucht die S. 26 Mol. NaOH, was der B. von neutralem Wolframat und von zweibasischem Phosphat entspricht. Gegen Methylorange werden 6 Mol. NaOH verbraucht. Mit diesen analytischen Resultaten stimmen die Leitfähigkeitsresultate überein: Knicke bei 6 und bei 26 Mol. NaOH. Wahrscheinlich findet beim Lösen der S. eine Zers. unter Abspaltung von Wolframsäure nebenher statt.

3. **A. Miolati**, *Einige allgemeine Betrachtungen.* Die früher (l. c.) für die Phosphorduodekamolybdänsäure gemachte Annahme der Hexabasizität muß nach den Resultaten der vorstehenden Abhandlungen modifiziert werden, da in verd. Lsg. nur Phosphordekamolybdänsäure vorhanden ist.

Bei der Betrachtung der komplexen anorganischen SS. fällt die Tatsache auf, daß die maximale Zahl von Molybdän- u. Wolframsäureanhydridmolekülen, welche von einer einfachen S. gebunden werden können, stets 12 ist, gleichgültig, ob die S. dreibasisch oder vierbasisch ist. Dies erinnert lebhaft an die Existenz von unzähligen, komplexen Anionen des Typus $(M^nX'_6)^{6-n}$, welche je nach der Valenz des sogen. Zentralatoms verschiedene Wertigkeit haben. Man kann danach die Konstitution der komplexen SS. nach denselben Prinzipien interpretieren, wie die der komplexen und der Doppelsalze.

Die sauerstoffreicheren Anionen haben nur selten mehr als vier Sauerstoffatome. So hochwertige SS., wie diejenigen sein müssen, welche ein Anion $(XO_4)^n$ enthalten, werden eine stark ausgesprochene Tendenz zeigen, nicht alle ihre Wasserstoffatome elektrolytisch abzudissoziieren. Ein Teil der Wasserstoffatome wird demnach mit dem Anion vereinigt sein, und die gewöhnliche Basizität wird deshalb niedriger sein, als der Anzahl der Wasserstoffe entspricht.

In den Anionen $(XO_4)^n$ und $(XO_6)^n$ können die Sauerstoffatome durch andere zweiwertige Säureradikale ersetzt werden. Auch die dreiwertigen Phosphationen können sich um ein positives Ion herum koordinieren. Dies führt zu einer neuen

Digitized by Google

Auffassung der Polysäuren. Danach können diejenigen SS., welche 12 Mole MoO_3 oder WO_3 enthalten, als Derivate von SS. des Typus $(MO_6)H_n$ aufgefaßt werden, in welchen sämtliche koordinierte Sauerstoffionen durch die zweiwertigen Anionen $(Mo_2O_7)''$ u. $(W_2O_7)''$ ersetzt sind. Bei den SS. mit weniger als 12 Mol. MoO_3 und WO_3 hat der Ersatz nur teilweise stattgefunden.

Die Anzahl der MoO_3-Mole, die eine S. addieren kann, scheint abhängig zu sein von der Anzahl Hydroxyle, die in ihrem Anion vorhanden sind. Jede OH-Gruppe nimmt 2 Mol. MoO_3 in Anspruch. Zur Prüfung dieser Folgerung machte Vf. einige Messungen bei der *Bichlorplatinsäure*, $[PtCl_2(OH)_4]H_2$. Danach kann die Bichlorplatinsäure zwei Verbb. mit der Molybdänsäure geben, die eine mit 2, die andere mit 8 MoO_3.

Ein Beweis für das Vorhandensein von Bimolybdat-, bezw. Biwolframatresten in den komplexen Anionen läßt sich nur indirekt führen. Verss. über die Basizität der genannten komplexen SS. sind im Gange. Außer den komplexen SS., die man, wie erwähnt, auf den Typus $[XO_6]H_n$ zurückführen kann, existieren wahrscheinlich noch solche anderer Typen, und außer ähnlichen einfachen (einkernigen) Typen existieren wahrscheinlich noch komplexere. Zum eingehenden Verständnis dieser theoretischen Auseinandersetzungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77, 417—56. 29/4.) Posner.

G. A. Barbieri,. *Über die komplexen Molybdate der seltenen Erden.* I. Mitteilung. Vff. isolierten die gut krystallisierten *Verbb.* $(NH_4)_6Ce_2Mo_{14}O_{48}, 24H_2O$ u. $(NH_4)_6La_2Mo_{14}O_{48}, 24H_2O$, die wirklich komplexe Molybdate und keine Doppelsalze darstellen. Denn I. entstehen diese Verbb., wenn man eine Lsg. von Cero- oder Lanthannitrat in eine kons. Lsg. von Ammoniummolybdat einträgt; die sich zuerst amorph abscheidenden Cero- und Lanthanmolybdate lösen sich im Überschuß des Alkalimolybdats wieder auf. II. Das Ammoniumceromolybdat besitzt im krystallinischen Zustand wie in Lsg. eine intensiv rote Färbung, während bekanntlich das Ceroion farblos ist. III. Cero- und Lanthanmolybdat können fast vollständig und in krystallinischer Form aus ihren Lagg. durch NH_4Cl oder NH_4NO_3 gefällt werden. IV. Durch Behandlung mit K-, Rb- und Cs-Salzen verwandeln sie sich in die entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Caesiumcero-, bezw. -lanthanmolybdate, die weniger l. als die NH_4-Salze sind. Zur Erklärung der Konstitution der komplexen Molybdate weist Vf. darauf hin, daß schon das gewöhnliche Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$, ein komplexes Anion enthält, in dem $3MoO_4$ das Einselion u. $4MoO_4$ den Neutralteil bilden. Fügt man z. B. Ceronitrat zur Lsg. des Ammoniummolybdats, so bildet sich zuerst das Ceroheptamolybdat, $Ce_2Mo_7O_{24}$, als amorpher, undissoziierter Nd., der bald in Lsg. geht unter B. des noch komplexeren Anions, $3MoO_4, 4MoO_3, Ce_2Mo_7O_{24}$, dem die rote Farbe der Lsg. zuzuschreiben ist. Dieses Ion, wie das entsprechende farblose der analogen Lanthanverb., zerfällt leicht; das NH_4-Salz z. B. in W. zu amorphem, weißem Ceromolybdat u. Ammoniummolybdat; es löst sich dagegen unverändert mit roter Farbe auch in nicht kons. Lagg. von NH_4-Molybdat.

Experimenteller Teil. *Ammoniumceromolybdat*, $(NH_4)_6Ce_2Mo_{14}O_{48}, 24H_2O$. B. Zu 1 l einer 10%ig. Lsg. von Ammoniumheptamolybdat wird tropfenweise eine Lsg. von 13 g Ceronitrathydrat in 100 ccm W. gefügt; der sich bildende Nd. löst sich rasch unter Rotfärbung; nach 24-stdg. Stehen wird zweckmäßig mit einem Kryställchen der Verb. geimpft. Monokline, rote, glänzende Prismen. Das analog bereitete *Ammoniumlanthanmolybdat*, $(NH_4)_6La_2Mo_{14}O_{48}, 24H_2O$, bildet weiße, durchscheinende, etwas gelbliche Krystalle, die bei der Analyse noch einen Gehalt von 0,4% NH_4Cl aufwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 540—45. 26/4. Ferrara. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth-Cöthen.

Digitized by Google

E. Defacqz, *Über die Wolfram- und Molybdänsilicide.* Bezugnehmend auf die Mitteilungen von HÖNIGSCHMID (Chem.-Ztg. **31**. 595; Monatshefte f. Chemie **28**. 1017; C. **1907**. II. 1966) weist Vf. darauf hin, daß er die von HÖNIGSCHMID dargestellten Wolfram- u. Molybdänsilicide bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 848. 1424; C. **1907**. II. 24. 783) beschrieben habe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 577—78. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Julius Gewecke, *Über die Phosphide des Titans und Zirkons.* Über Phosphorverbb. des Zirkons existieren gar keine, über die des Titans nur sehr alte, der Nachprüfung bedürftige Veröffentlichungen. Vf. versuchte zunächst, eine schon von ROSE beschriebene und von WÖHLER als Phosphortitan beschriebene Verb. darzustellen, indem er in einem geeigneten App. (siehe Zeichnung im Original) Phosphorwasserstoff mit Titanchlorid wiederholt durch ein rotglühendes Porzellanrohr leitet. Bei dem Zusammentreffen des Phosphorwasserstoffs mit dem k. Titanchlorid bilden sich große, gelbe Krystalle, die beim Erhitzen Phosphorwasserstoff und HCl abgeben u. in *Titanphosphid* übergehen, das sich in dem glühenden Rohr absetzt. In analoger Weise, aber besser in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, wird *Zirkonphosphid* dargestellt.

Titanphosphid, TiP. Metallisch aussehende, dunkle, harte, spröde M. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Rauchentwicklung, beim Schmelzen mit Salpeter mit intensivem Glanz. $D.^{25}_4$ 3,95. Leitet den elektrischen Strom. Unl. in verd. u. konz. SS. u. Alkalien. Wird von sd. Königswasser u. von rauchender HNO_3 im Rohr bei 250—300° nur wenig angegriffen. Verbrennt beim Erwärmen in Chlor unter Feuererscheinung zu $TiCl_4$ und PCl_5, welche als Doppelverb. $TiCl_4$, PCl_5 ein gelbes Sublimat bilden. *Zirkonphosphid*, ZrP_2, hat fast die gleichen Eigenschaften. Es bildet eine grauglänzende, harte, spröde M. $D.^{25}_4$ 4,77. Zur Analyse wurde das Titanphosphid im Chlorstrom, das Zirkonphosphid durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen. Durch Umsetzung von Zirkontetrachlorid mit Phosphorkalium konnte bisher noch kein einheitliches Phosphid erhalten werden. Aus Siliciumtetrachlorid konnte mit Phosphorwasserstoff kein Phosphid erhalten werden, während Thoriumtetrachlorid bei hoher Temperatur mit Phosphorwasserstoff zu reagieren scheint. (LIEBIGs Ann. **361**. 79—88. 22/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Pannain, *Über einige Silberlegierungen.* Vorläufige Mitteilung. Vf. beschäftigt sich seit einiger Zeit mit Verss., in den üblichen Silbermünzen das Cu durch andere Metalle, bezw. Legierungen zu ersetzen. Beim Schmelzen von Ag mit Ni, Co und Fe erhielt Vf. analoge Resultate, wie BERZELIUS (FRÉMY, Encyclopédie de Chimie) und neuerdings PETRENKO (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 212; C. **1907**. I. 1311), doch entsprachen die Legierungen von Ag mit Ni u. Mn nicht den Erwartungen. Während sich Ag nur schwer mit Co, Ni und Mn legiert, wird die B. dieser Legierungen durch die Ggw. eines dritten Metalls erleichtert. Ag + Ni + Cu, Ag + Co + Cu, sowie Ag + Mn + Cu, zusammen geschm., geben Legierungen, die die 3 Metalle in verschiedenen Verhältnismengen enthalten; die an Ag reichen sind weiß, kompakt, geschmeidig, gut polierbar und härter als die von Ag + Cu. Die Legierungen von Ag + Ni + Cu, sowie Ag + Co + Cu besitzen magnetische Eigenschaften, die sie auch behalten, wenn man das Ni ganz oder zum Teil durch Co ersetzt, oder auch statt des Cu irgendein anderes unedles Metall anwendet. Man bereitet die Legierungen durch direktes Schmelzen der Metalle, zweckmäßig schm. man jedoch oder glüht stark zuvor das Ni oder Co u. fügt dann die anderen unedlen Metalle und zuletzt das Ag hinzu. Am besten geht man von einer Legierung von Ni oder Co aus u. fügt zu dieser fl. Legierung das besonders geschm. Ag, bezw. seine Legierung. Bei der Bereitung der Legierungen

Digitized by Google

muß man eine genügend hohe Temperatur anwenden, da sonst die M. in 2 Teile schm., in einen an Ag reichen, arm an Ni und Cu, und einen nur etwa 30% Ag enthaltenden. Vf. hat sich derartige Legierungen durch Patente schützen lassen, da sie den üblichen Münzen gegenüber infolge ihrer schwereren Darstellbarkeit, die Verfälschungen schwieriger macht, infolge ihrer größeren Härte u. dadurch besseren Haltbarkeit, sowie infolge ihrer magnetischen Eigenschaften u. dadurch leichteren Erkennbarkeit verschiedene Vorteile bieten. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 349—51. 25/4. 1908. [Juli 1907.] Rom.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die relative Flüchtigkeit gewisser Gruppen gemischter Kohlenstoffverbindungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 97—109. 15/5. — C. **1908**. I. 513.) HENLE.

Louis Henry, *Beobachtungen über die relative Flüchtigkeit verschiedener Essigsäureestergruppen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 79—96. 15/5. — C. **1907**. II. 1604.) HENLE.

V. Auger, *Über die gemischten Trihalogenderivate des Methans.* Mischt man 700 g $HgCl_2$ mit 1100 g Jodoform, destilliert das Gemisch unter 100 mm und fraktioniert das Destillat unter 30 mm Druck, so erhält man neben 235 g *Jodchloroform*, $CHJCl_2$, Kp.$_{30}$ 40°, Kp.$_{760}$ 131°, D.° 2,41, 323 g *Chlorjodoform*, $CHClJ_2$, farblose Fl., Kp.$_{30}$ 88°, Kp.$_{760}$ gegen 200° unter Zers., F. —4°, D.° 3,17, färbt sich an der Luft und am Licht rasch violett und nimmt an feuchter Luft schnell einen Phosgengeruch an. — Unterwirft man 800 g eines Gemisches aus gleichen Teilen $HgBr_2$ u. Jodoform der Dest. unter 150 mm Druck u. fraktioniert das Destillat, so erhält man 300 g einer Fl. vom Kp.$_{35}$ 80—100° und 85 g eines Prod. vom Kp.$_{35}$ 100—120° und F. 58—65°. Aus der ersten Fraktion läßt sich das *Jodbromoform*, $CHJBr_2$, leicht isolieren. Große, weiße Tafeln aus PAe., F. 22,5°, Kp.$_{50}$ 101 bis 104°, Kp.$_{42}$ 91°, wl. in k. PAe., in festem Zustande ziemlich lichtbeständig, in gel. Zustande dagegen sehr unbeständig, wird durch Brom selbst bei 0° in Bromoform verwandelt. — Das *Bromjodoform*, $CHBrJ_2$, ließ sich aus der Fraktion vom Kp.$_{35}$ 100—120° in reiner Form nicht isolieren, dagegen gelang die Darst. desselben leicht durch Einw. von 40 g Brom in der Kälte auf 135 g Jodoform, gel. in CCl_4 und Fraktionieren des Reaktionsprod. aus PAe. Hexagonale, gelbe Krystalle von süßlichem und jodoformartigem Geruch, F. 60°, Kp.$_{25}$ 110°, in festem Zustande sehr lichtbeständig, in gel. Zustande dagegen äußerst zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1037—39. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke, *Diäthylisopropylmethan.* Als Forts. seiner Unterss. über die *Octane* (vgl. Amer. Chem. Journ. **39**. 87; C. **1908**. I. 808) beschreibt Vf. in der vorliegenden Abhandlung die Synthese von *Diäthylisopropylmethan*, $CH_3CH_2CH(C_2H_5)(C_3H_7)$, nach zwei verschiedenen Methoden. Bei der ersten Methode wird aus Diäthylacetessigester durch Verseifen *3-Äthyl-2-pentanon* (*Diäthylaceton*), $CH_3COCH(C_2H_5)_2$, dargestellt. Aus diesem wird mittels der GRIGNARDschen Rk. ein *Carbinol* von der Struktur $(CH_3)_2C(OH)CH(C_2H_5)_2$ erhalten, das in das entsprechende Jodid übergeführt und dann zu dem gewünschten Octan reduziert wird. Bei der zweiten Methode wird *Äthylisopropylacetessigester* zum *3-Isopropyl-2-pentanon* (*Äthylisopropylaceton*), $CH_3COCH(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]$, verseift, das Keton zum Carbinol reduziert, das Carbinol in das Jodid und dieses durch Reduktion in das Octan übergeführt. Beide Methoden geben identische Prodd., doch ist bei der ersteren die

Digitized by Google

Ausbeute besser, weil die Rkk. glatter verlaufen. Bei der zweiten Methode verläuft die Verseifung des Äthylisopropylacetessigesters durch KOH äußerst langsam. Nach einwöchentlicher Einw. beträgt die Ausbeute an *3-Isopropyl-2-pentanon* nur 25 bis 30% der Theorie. Die große Beständigkeit gegen Alkali ist auf eine sterische Hinderung zurückzuführen, die dadurch veranlaßt wird, daß sich an einem C-Atom die große Isopropyl- und eine Äthylgruppe befinden. Das entsprechende Diäthylderivat des Acetessigesters wird unter gleichen Bedingungen bei 8-stdg. Kochen fast vollkommen zerlegt.

Experimentelles. 1. Methode. *3-Äthyl-2-pentanon*, $C_7H_{14}O$. B. Diäthylacetessigester (vgl. CONRAD und LIMPACH, LIEBIGs Ann. **192**. 153) kocht man 8 Stdn. lang mit 10%ig. KOH, destilliert das Keton mit Wasserdampf über, trocknet mit $CaCl_2$ und fraktioniert mehrmals sorgfältig unter Anwendung einer HEMPELschen Säule. $Kp._{760}$ scharf 138°. Zur Überführung des Ketons in *3-Äthyl-2-methyl-2-pentanol*, $C_8H_{18}O = (CH_3)_2C(OH)CH(C_2H_5)_2$, löst man 24 g Mg in einem Gemisch aus 160 g CH_3J und 100 g trocknen Ä. und fügt langsam ein Gemisch von 100 g des Heptanons mit dem gleichen Volumen Ä. hinzu. Nach dem Stehen über Nacht zers. man mit Eiswasser u. neutralisiert mit HCl Den nach dem Verdunsten des Ä. verbleibenden Rückstand trocknet man über 50%ig. KOH u. fraktioniert. Stark aromatisch riechende Fl., $Kp._{760}$ 156°, mischbar mit A., Ä., Bzl., Lg., Chlf. *3-Äthyl-2 methyl-2-jodpentan*, $(CH_3)_2CJCH(C_2H_5)_2$, erhält man, wenn man 26 g des Carbinols mit 2,6 g rotem P und 26 g J nach 1-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur 10 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene Jodid wird vom unveränderten P abgegossen und mit W. gewaschen, aber nicht destilliert. Um es zum *Diäthylisopropylmethan*, C_8H_{18}, zu reduzieren, bringt man es in einen mit granuliertem Zn halb gefüllten 500 ccm-Kolben, fügt in kleinen Mengen 40%ig. HCl hinzu und erwärmt 2 Stdn. lang auf ca. 70°. Das entstandene Octan wird über $CaCl_2$ getrocknet und zweimal destilliert. Die bei 110—120° übergehenden Anteile werden 1 Woche lang mit kons. H_2SO_4 behandelt, dann mehrere Tage lang über Na stehen gelassen und destilliert. Praktisch geruchlose Fl., $Kp._{760}$ 114°, $D.^{15}$ 0,7084, Brechungsindex $[n]_D$ bei 25° 1,3996.

2. Methode. *Äthylisopropylacetessigsäureäthylester*, $CH_3COC(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]CO_2C_2H_5$. B. Nach CONRAD (l. c.) dargestellten Äthylacetessigester versetzt man in alkoh. Lsg. mit 1 Atom Na, kocht nach Zusatz der berechneten Menge Isopropyljodid bis zu neutraler Rk. und isoliert den Ester in üblicher Weise. Durch Fraktionierung kann er nur schwer rein erhalten werden. Dies gelingt, wenn man das Rohprod. 4 Stdn. lang mit 10%ig. KOH kocht. Es werden dann alle anderen Acetessigesterderivate, aber nur eine kleine Menge des Hauptprod. unter B. von Ketonen verseift. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 treibt man die niedrig sd. Ketone ab und fraktioniert den Rückstand. Farblose, stark, aber angenehm nach Fichtenholz riechende Fl., $Kp._{760}$ 224°, mischbar mit Ä., A., Bzl., Eg., Chlf. *3-Isopropylpentanon-2*, $C_9H_{18}O = CH_3COCH(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]$ (siehe oben), farblose, stark campherartig riechende Fl., $Kp._{760}$ 154°, mischbar mit A., Ä., Bzl., Eg., Chlf. Durch Reduktion mit Na u. W. bei Ggw. von Ä. erhält man aus dem Keton *3-Isopropylpentanol-2*, $C_9H_{18}O = CH_3CHOHCH(C_2H_5)(C_3H_7)$, in einer Ausbeute von ca. 90%. Farblose, nach saurem Brot riechende Fl., $Kp._{760}$ 172°, mischbar mit Ä., A., Bzl., Chlf. Durch Jod u. roten P wird es in *3-Isopropyl-2-jodpentan*, $CH_3CHJCH(C_2H_5)[CH(CH_3)_2]$, übergeführt, das genau in der gleichen Weise, wie das nach der ersten Methode erhaltene Octyljodid zum Octan reduziert wird. (Amer. Chem. Journ. **39**. 572—79. Mai 1908. [2/5. 1907.] Cambridge. Mass.) ALEXANDER.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme organischer Fluorverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 119—27. 15/5. — C. **1908**. I. 1046.) HENLE.

Digitized by Google

Fréd. Swarts, *Über die Chlorierung des Difluoräthylalkohols.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 128—44. 15/5. — C. **1907**. II. 581.) HENLE.

Stefan Minovici, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.* Während ZWENGER (LIEBIGS Ann. **66**. 5; **69**. 347), sowie MAUTHNER u. SUIDA (Monatshefte f. Chemie **17**. 29) beim Erwärmen von Cholesterin mit H_2SO_4 (1 Vol. S., $^1/_2$ Vol. W.) auf 60—70° Cholesterilene, u. letztere Autoren bei der Einw. von HCl Additionsprodd. erhielten, führte der Vf. diesen Alkohol unter veränderten Versuchsbedingungen mittels der genannten Reagenzien in *Cholesteryläther* über. — Fügt man zu einer sd. alkoh. Lsg. von Cholesterin konz. HCl, so erhält man einen *Cholesterinäther*, $(C_{27}H_{45})_2O$ oder $(C_{27}H_{43})_2O$, der verschieden von dem von MAUTHNER und SUIDA beschriebenen, isomeren Äther ist. Er krystallisiert aus 80%ig. A. in schwach gelblichen Nadeln vom F. 74,5°; ll. in h. A., sll. in Ä., Bzl. u. Chlf., addiert Brom. — Erwärmt man das Cholesterin mit einem Gemisch von gleichen Volumen H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade und dann kurze Zeit über freier Flamme, so können aus dem Reaktionsgemisch drei Prodd. isoliert werden. Kocht man nämlich das Gemisch der Reaktionsprodd. zunächst mit A. aus und löst den hierin unl. Anteil in Chlf., so wird durch A. aus der Chlf.-Lsg. ein *Cholesteryläther*, $(C_{27}H_{45})_2O$, bezw. $(C_{27}H_{43})_2O$, gefällt, der dem von MAUTHNER und SUIDA beschriebenen Ä. sicher ähnlich ist, aber trotzdem von dem Vf. für nicht identisch mit diesem gehalten wird. Er scheidet sich aus Chlf. durch A. in verfilzten Krystallen aus, erweicht bei ca. 195° u. schm. vollständig bei 201°; fast unl. in A., l. in w. Ä., sll. in Chlf. u. Bzl. — Mit Brom in Chlf. gibt der Äther ein *Tetrabromid*, $(C_{27}H_{45}Br_2)_2O$, bezw. $(C_{27}H_{43}Br_2)_2O$; Nadeln aus Bzl. + A., F. 174,5° unter Gasentw. — Aus dem in A. l. Anteil der Reaktionsprodd. läßt sich der in A. wl. Cholesteryläther vom F. 74,5°, der oben beschrieben worden ist, und eine in A. leichter l. Verb. isolieren, die in Krystallflittern vom F. 135—136° erhalten wird und beim Umkrystallisieren Cholesterin zurückzubilden scheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1561—65. 23/5. [27/4.] Bukarest. Lab. f. analyt. Ch. d. Univ.) SCHMIDT.

Lespieau und **Pariselle**, *Über den Propargylcarbinol.* Behandelt man den *Äther* $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1161; C. **1907**. II. 385) bei 100°, zuerst unter gewöhnlichem Druck, später im Rohr, mit HBr-Gas, so gelangt man zum *Tribrombutan-1,2,4*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, farblose Fl., $Kp_{.18}$ 112—113°. Dieses Tribrombutan geht bei der Einw. von erbsengroßen Stücken KOH (20%) in der Siedehitze in *Dibrom-2,4-buten*, $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, Fl., $Kp_{.14}$ 57—60°, über. Bei zu weit gehender Einw. des KOH entstehen als Nebenprodd. ein fl. u. ein gasförmiges Acetylenderivat. Erhitzen des Dibrombutens mit Kaliumacetat führt zum *Acetin* des Brom-2-buten-1-ol-4, $Kp_{.15}$ 75—78°, und Verseifen des letzteren zu *Brom-2-buten-1-ol-4*, $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Fl., $Kp_{.11}$ 69—72°, $Kp_{.760}$ gegen 175°, anscheinend unter Zers. Durch Einw. von 50%ig. Kalilauge auf das Brombutenol erhält man endlich das *Butinol*, $CH \equiv C \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, Fl., $Kp_{.760}$ 133—136°; *Phenylurethan*, F. 66—67°. Durch Fällen des Butinols mittels ammoniakal. Kupferchlorürlsg., Eintragen des Nd. in eine Jodjodkaliumlsg. u. Erhitzen der M. auf 100° wird das Butinol in das *Trijodbutenol*, $CJ_2 : CJ \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, lichtempfindliche Krystalle aus Bzl., F. 112—113°, fast unl. in k. W., *Acetin*, F. 51—52°, verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1035—37. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

W. Spring, *Über die Farbe des Äthylenglykols und des Glycerins.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 110—18. 15/5. — C. **1908**. I. 1041.) HENLE.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Laugen auf Äthylnatriumthioculfat.*

Digitized by Google

(II. Mitteilung; I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2018; C. **1907**. II. 583). Äthylnatriumthiosulfat gibt nach BUNTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**. 646) bei der Verseifung mit verd. SS. $NaHSO_4$ u. Mercaptan. Unter dem Einflusse von Alkalien (alkoh. KOH) wird es in anderer Weise verseift, es entsteht Sulfit, aber kein Sulfat oder Thiosulfat, u. eine alkoh. Fl., in welcher der Vf. nach ihren Rkk., besonders nach der sehr lockeren Bindung des O, ein *Thioäthylhydroperoxyd*, C_2H_5SOH, annimmt.

$$SO_3(ONa)\cdot SC_2H_5 + KOH = SO_4NaK + C_2H_5SOH.$$

Die alkoh. Lsg. gibt z. B. mit Arsenit u. NaOH Mercaptan und schwankende Mengen von Arsenat nach: $C_2H_5SOH + AsO_3Na_3 = C_2H_5SH + AsO_4Na_3$, mit KCN u. Na_2S Rhodanwasserstoff nach:

$$C_2H_5SOH + CNK + K_2S = C_2H_5SH + CNSK + KOH.$$

Eine Lsg. von C_2H_5SOH erhält man auch, wenn man eine k. gesättigte wss. Lsg. von Äthylnatriumthiosulfat mit 50%ig. NaOH im Überschuß versetzt und einige Zeit bei 40° digeriert; der größte Teil des Sulfits scheidet sich aus, und auf der wss. Lsg. schwimmt ein Öl, das die obigen Rkk. gibt. — Aus *Äthylnatriumthiosulfat* u. *Kaliumsulfid* in alkoh. Lsg. entsteht Sulfit u. eine alkoh., citronengelbe Lsg., in welcher der Vf. ein *Thioäthylhydropersulfid*, C_2H_5SSH, annimmt, entstanden nach: $SO_3(ONa)(SC_2H_5) + KSH = SO_4NaK + C_2H_5SSH$. Dieses enthält 1 Atom S locker gebunden u. lagert es leicht an Arsenit an nach:

$$C_2H_5SSH + AsO_3Na_3 = C_2H_5SH + AsSO_4Na_3$$

und an Cyankalium nach: $C_2H_5SSH + CNK = C_2H_5SH + CNSK$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1650—55. 23/5. [9/5.].) BLOCH.

Adolf Riedel, *Über Kondensationen von Aldol und Crotonaldehyd mit Malonsäure*. Um bei der Darst. von Sorbinsäure die Anwendung des schwer darstellbaren Crotonaldehyds zu umgehen, wendet Vf. als Ausgangsmaterial Aldol an. Kocht man Aldol, Malonsäure u. Pyridin, so entsteht ein Gemisch von *Sorbinsäure* und einer öligen S., die leicht in Sorbinsäure übergeht und anscheinend eine *Anhydrooxydihydrosorbinsäure* ist. Wahrscheinlich entsteht zuerst β,δ-Dioxybutylmalonsäure, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH(COOH)_2$, und aus dieser β-Oxydihydrosorbinsäure, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH$. Nimmt man anstatt Pyridin Chinolin, so entsteht eine harzige S., die sich nicht in Sorbinsäure umwandeln läßt u. vielleicht eine Polysorbinsäure darstellt.

Erhitzt man 30 g Aldol, 60 g Malonsäure u. 60 g Pyridin 4—6 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, so krystallisiert aus dem resultierenden Säuregemisch *Sorbinsäure*. Das zurückbleibende Öl, das beim Erhitzen im Vakuum oder mit konz. Salzsäure ebenfalls Sorbinsäure liefert, ist nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best. *Anhydrooxydihydrosorbinsäure*, $C_{12}H_{16}O_5$, swl. in W., ll. in Alkalien u. den meisten organischen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{16}O_5Ag_2$. Weißer, flockiger Nd., l. in NH_3, unl. in W., A., Ä. Bräunt sich am Licht. Verliert bei 105° W. und geht in das Salz der Sorbinsäure über. Ebenso verhalten sich die beiden folgenden Salze. $C_{12}H_{16}O_5Ba + 4H_2O$. Gelbe Nädelchen, l. in W. und A. — $C_{36}H_{50}O_{15}Cu_2\cdot(2C_{12}H_{16}O_5Cu + C_{12}H_{18}O_5)$. Blaugrüner, flockiger Nd., unl. in W., A. und Ä. *Säure* $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O$ entsteht bei Anwendung von Chinolin an Stelle des Pyridins. Dunkelgelbe, zähflüssige M., ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl., unl. in W. — $(C_{12}H_{14}O_4Ag_2)_x$. Weißes Pulver, bräunt sich am Licht, unl. in W., A., Ä. — $(C_{12}H_{14}O_4Cu)_x$. Grünes Pulver, unl. in W., A., Ä., sers. sich bei 120°.

Gemeinsam mit **Oskar Doebner** hat Vf. bei der Einw. von Crotonaldehyd (35 g) auf Malonsäure (50 g) bei Zimmertemperatur bei Ggw. von Pyridin (120 g) als

Digitized by Google

Zwischenprod. die *Crotonalmalonsäure*, $C_7H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}C(COOH)_2$, erhalten. Weiße, krümlige M. oder gelblichweiße, krystallinische Körner aus Bzl. + PAe., F. ca. 75°, ll. in W. und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Erhitzen in Sorbinsäure über. (LIEBIGs Ann. **361**. 89—95. 22/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Adolf Riedel, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Cinnamenylacrylsäure (Cinnamalessigsäure) und ihren Methylester.* Da die *Cinnamalessigsäure*, wie bekannt, kein Säurechlorid liefert, ist auch ihr Amid nicht bekannt. Vf. versucht, diese beiden Verbb. auf Umwegen darzustellen, und untersucht ferner das Verhalten der konjugierten Doppelbindungen gegen die Anlagerung positiver Gruppen, wie Ammoniak, Aminbasen, Hydrazin u. Hydroxylamin. Das Chlorid konnte nicht erhalten werden, dagegen gelang die Darst. des Amids aus dem Ester mit Ammoniak. Die primären aliphatischen Amine reagieren ebenso wie Ammoniak unter B. der substituierten Amide, die primären aromatischen Amine reagieren dagegen gar nicht oder unter völliger Zers. Sekundäre Amine wirken ein, doch sind die Ausbeuten sehr gering. Eine Addition an die Doppelbindungen konnte nie beobachtet werden, weder bei dem Ester, noch bei der freien S.

Cinnamalessigsäure. 300 g Zimtaldehyd, 300 g Malonsäure und 250 g Pyridin werden 4—6 Stdn. gekocht. Weiße Krystalle aus A., F. 165—166°. — *Methylester.* Krystalle aus Methylalkohol, F. 71°. *Cinnamalacetamid*, $C_{11}H_{11}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot CONH_2$. Aus 5 g Methylester und 30 ccm 6%ig. absol. alkoh. NH_3-Lsg. im Rohr bei 150—160° (24 Stdn.). Gelbliche oder weiße Blättchen aus Bzl., F. 185°, unl. in W. und PAe., wl. in Ä. und Bzl., ll. in A. und Chlf., unl. in SS. u. Alkalien. Die Chlf.-Lsg. entfärbt Brom- u. Permanganatlsg. — *Cinnamalacetylacetamid*, $C_{13}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CH \cdot CONHCO \cdot CH_3$. Aus vorstehendem Amid beim Kochen auf Essigsäureanhydrid und Bzl. Weiße Blättchen aus Bzl., F. 177—178°, unl. in W. u. Ä., l. in A., Eg. u. h. Bzl. *Cinnamalacetmethylamid*, $C_{12}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NHCH_3$. Aus dem Ester u. Methylamin in A. bei 120—160° im Rohr. Weiße Nädelchen aus Bzl. und A., F. 157°, unl. in W., wl. in Ä, ll. in A. und h. Bzl. — *Cinnamalacetäthylamid*, $C_{13}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CHCONHC_2H_5$. Analog dargestellt. Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 143—144°, ll. in A. und h. Bzl., zwl. in Ä., unl. in W. — *Cinnamalacetpropylamid*, $C_{14}H_{17}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NHC_3H_7$. Weiße Nädelchen aus Bzl., F. 133°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cinnamalacetbutylamid*, $C_{15}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CHCO \cdot NHC_4H_9$. Derbe, weiße Krystalle aus Bzl., F. 119—120°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cinnamalacetdiäthylamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CHCON(C_2H_5)_2$. Krystallinischer Nd. aus Bzl. + PAe., F. 106°. — *Cinnamalacetpiperidid*, $C_{16}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CONC_5H_{10}$. Farblose Blättchen aus Ä., F. ca. 203° unter Zers., l. in A., wl. in Bzl. und Ä.

Salze der Cinnamalessigsäure: Methylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2CH_3$. Nädelchen aus Bzl., F. 142—143°, ll. in W., A. und h. Bzl., unl. in Ä. — Äthylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_2H_5$. Blättchen aus Bzl., F. 117—118°, ll. in W., l. in A. u. h. Bzl., unl. in Ä. — Propylaminsalz, $(C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_3H_7)_2$? Blättchen, F. 140°, ll. in W., A., unl. in Ä. — Butylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_4H_9$. Blättchen aus Bzl., F. 107—108°, ll. in W., A. und Bzl., unl. in Ä. — Anilinsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2C_6H_5$. Nadeln aus Bzl., F. 184°, l. in A. u. Bzl., wl. in W., unl. in Ä. — o-Toluidinsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nädelchen, l. in A., Bzl., wl. in W., unl. in Ä. — Diäthylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NH(C_2H_5)_2$. Krystallinische M., F. ca. 80°. — Piperidinsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot NC_5H_{11}$. Säulchen aus Bzl., F. 111°, l. in W., A. u. h. Bzl., unl. in Ä. — Guanidinsalz, $C_{11}H_{10}O_2 \cdot CH_5N_3$. Gelbliche Blättchen, F. 220°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. (LIEBIGs Ann. **361**. 96—108. 22/5. Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Digitized by Google

G. Korschun, *Bemerkung zur Darstellung des Methyl-α-chlorpropylketons.* Man bringt 100 g Methylpropylketon in einen im Kältegemisch stehenden Kolben, der mit einem zweiten, mit W. gefüllten Kolben verbunden ist, u. leitet in das Keton so lange einen konstanten Strom von CO_2 u. Cl ein, bis die Gewichtszunahme der beiden Kolben zusammen 81,6 g (berechnet 82,3 g) beträgt. $Kp._{95}$ 63°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 595—96. 20/5. Charkow. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERB.

T. de Haan, *Kondensation der β-Diketone mit Harnstoff.* Versetzt man eine alkoh. Lsg. von *Acetylaceton* u. *Harnstoff* mit konz. H_2SO_4, oder fügt man zu einer wss. Harnstofflsg. die äquimolekulare Menge Acetylaceton, so bildet sich das bereits von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **46**. 352; **48**. 489; C. **92**. II. 866; **94**. I. 72) und COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7**. 790; C. **93**. I. 151) unter dem Namen *Acetylacetonharnstoff* beschriebene *4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin* (I.), $C_6H_8ON_2 + 2H_2O$, monokline, farblose oder gelbe Krystalle aus W. oder A., die ihr Krystallwasser bei 90—120° verlieren und dann bei 197° schm., $D.^{15}$ 1,291, a : b : c = 0,6815 : 1 : 1,0142, β = 78° 51′. — K-Salz, $K \cdot C_6H_7ON_2 + H_2O$, weiße Nadeln. — Ag-Salz, $Ag \cdot C_6H_7ON_2 + H_2O$, weißer Nd. — Sulfat, $C_6H_8ON_2 \cdot H_2SO_4$, rhombische Krystalle aus W., ll. in W. — Nitrat, $C_6H_8ON_2 \cdot HNO_3$, farblose oder rote, trikline Krystalle, die bei 245° explodieren, a : b : c = 0,9323 : 1 : 0,9951, α = 112° 45′, β = 95° 5′, γ = 78° 5′. — Bei Einw. von Acetylaceton auf Harnstoff in wss. Lsg. entstehen ferner *2,4-Diureinopentan* (II.) u. *4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff* (III.,

I. $CH_3 \cdot C \cdot CH : C \cdot CH_3$ (N · CO · NH)

II. $CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH) \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH) \cdot CH_3$

III. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \cdot C : CH \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH) \cdot CH_3$

von EVANS *Diurimidoacetylaceton* genannt). Erstgenannte Verb. krystallisiert aus W. in Blättchen von der Zus. $C_7H_{12}O_2N_4 + 4H_2O$, ist unl. in A., wl. in W., zers. sich bei 290°, liefert ein gut krystallisierendes Nitrat von der Zus. $C_7H_{12}O_2N_4 \cdot 2HNO_3$ und wird durch Kochen mit verd. HNO_3 in Harnstoff und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin zers. — 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff, $C_7H_{12}O_2N_4 + H_2O$, viereckige, weiße oder gelbe Krystalle aus A., schm. bei 197—198° unter Gasentw., läßt sich auch durch Mischen von Harnstoff und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin in alkoh. Lsg. gewinnen u. zerfällt andererseits bei der Behandlung mit kons. HNO_3 in CO_2, N_2O und 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin.

Läßt man *Methylacetylaceton* und Harnstoff in wss. Lsg. miteinander reagieren, so bilden sich *2,4-Diureino-3-methylpentan* (IV.) u. *Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff* (V.). Erstgenannter Körper, $C_8H_{14}O_2N_4 + 2H_2O$, weiße, monokline

IV. $CH_3 \cdot C(NH—CO—NH) \cdot CH(CH_3) \cdot C(NH—CO—NH) \cdot CH_3$

V. $CH_3 \cdot C(NH———CO———NH) \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C : C(CH_3) \cdot C(NH—CO—NH) \cdot CH_3$

Krystalle aus W., ist unl. in A., bräunt sich bei 310° u. zerfällt beim Kochen mit verd. HNO_3 unter B. von 4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin (s. unten). — Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff, $C_{15}H_{24}O_2N_6 + 2H_2O$, krystallisiert aus W. in weißen Nadeln vom F. 209—210° unter Gasentw., ist l. in A. und verwandelt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 230° in *4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin* (VI.), $C_7H_{10}ON_2 + 1^1/_2H_2O$, Nadeln aus W., F. 243°. — K-Salz, $K \cdot C_7H_9ON_2 + H_2O$, Nadeln. — Nitrat, $C_7H_{10}ON_2 \cdot HNO_3$, gelbe Krystalle aus W. — Sulfat, $C_7H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, Krystalle, ll. in W. — Durch Kondensation von 2 Mol. 4,5,6-Trimethyl-2-ketopyrimidin mit 1 Mol. Harnstoff in alkoh. Lsg. erhält man wieder Bis-4,5,6-trimethyl-2-ketopyrimidinharnstoff.

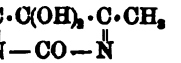
Digitized by Google

Beim Erhitzen von Harnstoff mit *Dimethylacetylaceton* auf 140—160° resultiert *2,4-Diureino-3,3-dimethylpentan* (VII.), $C_9H_{16}O_2N_4 + 2H_2O$, weiße Krystalle aus

VI.

VII.

W., die sich, einige Zeit der Einw. von kons. HNO_3 unterworfen, zers. unter Gasentw. und B. einer Verb. $C_5H_8O_3N_2$: weiße Blättchen aus W., F. 266°. Vielleicht ist diese Verb. als *4,6-Dimethyl-5,5-dioxy-2-ketopyrimidin* (VIII.) anzusprechen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 162—91. 15/5. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

VIII. 

O. v. Sobbe, *Darstellung und Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters.* Der Ester läßt sich nur aus absolut reinem Borneol rein gewinnen, am bequemsten aus 20 g Palmitinsäurechlorid, 11,23 g Borneol und 1,67 g Natrium (in Staubform) in äth. Lsg. durch 2—3-stdg. Sieden. Weiße Schüppchen, die sich fettig anfassen. F. 67—68°, ll. in k. Bzl. u. h. Ä., A., Chlf., Eg., unl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 510—12. 29/4. [März.] Kiel.) POSNER.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins.* 1. **Über die Reduktion des Methyläthyl- und Methylpropylmaleinsäureanhydrids.** Frühere Unterss. des Vfs. ergaben, daß bei der Reduktion von Methyläthylmaleinsäureanhydrid mittels Zinkstaub u. Essigsäure nur die fumaroide Form der Methyläthylbernsteinsäure isoliert werden konnte; die malenoide Form muß sich nur in sehr geringer Menge gebildet haben. Neuerliche Prüfung der Verhältnisse bestätigte dies aufs neue: die lange Dauer des Reduktionsprozesses (bei 5 g Anhydrid 2—3 Tage) im Verein mit der erhöhten (Wasserbad-) Temperatur mögen die Umwandlung der malenoiden in die fumaroide begünstigt haben. Bei der Reduktion der *Hämatinsäure* sind folgende Beobachtungen zu verzeichnen: 1. in alkal. Lsg. tritt praktisch keine Reduktion ein, 2. das Anhydrid $C_5H_6O_5$ liefert in saurer Lsg. bei niederer Temperatur die beiden stereoisomeren Formen, die malenoide aber in etwas größerer Menge, 3. das Imid $C_5H_9O_4N$ unter gleichen Bedingungen vorwiegend die letztere Form. — Die B. der fumaroiden Form wird erst ermöglicht durch Verdrängen einer der Carboxylgruppen durch ein hinzutretendes H-Atom.

Experimenteller Teil (nach Verss. von **K. Fuchs**). Das *Ba-Salz Methyläthylmaleinsäure*, $C_7H_9O_4Ba + H_2O$, ist im k. W. 1:316, im h. W. 1:527 l. — Bei der Reduktion des Methyläthylmaleinsäureanhydrids werden 5 g davon mit 500 ccm W. angerührt, 10 ccm kons. H_2SO_4 zugefügt, allmählich 20 g Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade zugegeben, nach Nachlassen der H-Entw. erneut H_2SO_4 zugefügt. Die Reaktion ist am 2. Tage beendet. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich 1 g der fumaroiden Form der Methyläthylbernsteinsäure (F. 180°) aus. Aus der Mutterlauge konnte mittels Extraktion mit Ä. u. über die Kalksalze 0,3 g der rohen melanoiden und 3,2 g der rohen fumaroiden S. gewonnen werden. — F. der malenoiden Methylpropylbernsteinsäure 92—93°.

2. **Über das Xeronsäureimid und einige Imide hydrierter Phthalsäuren.** Die vom Vf. dargestellten Imide der Diäthylmaleinsäure und der tetrahydrierten Phthalsäuren stimmen in ihren Eigenschaften mit dem Imid aus dem Hämopyrrol nicht überein.

Experimenteller Teil (nach Verss. von **K. Fuchs**). Zur Überführung des Diäthylmaleinsäureanhydrids in das Imid wurden 2-mal je 1 g Anhydrid mit 15 ccm

Digitized by Google

alkoh. NH_3 3 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt. Ausbeute: 1,9 g des rohen, 0,6 g des gereinigten Prod. Farbloses, dickfl. Öl ($C_9H_{11}O_2N$). Kp. 138—140°. — Die Darst. der Anhydride tetrahydrierter Phthalsäuren geschah in Anlehnung an die von BAEYER (LIEBIGS Ann. **258**. 149) gegebenen Vorschriften. Das aus 50 g roher Δ_3-S. erhaltene rohe Δ_1-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (25 g) wurde in das Bariumsalz (30 g) übergeführt u. daraus die Säure (15 g strahlige, schwach gelbe Krystallmasse) und das Anhydrid (aus Ä., F. 73—74°) dargestellt. Das in Blättchen seiner wss. Lsg. ausfallende Bariumsalz, $C_9H_9O_4Ba + H_2O$, löst sich 1 : 277 in k., 1 : 478 in h. W. — Die Anlagerung von NH_3 an das Δ_1-Tetrahydrophthalsäureanhydrid wurde in absol., alkoh. u. äth. Lsg. vorgenommen, wobei 2 Mol. NH_3 aufgenommen werden. Die Darst. des *Imids der Δ_1-Tetrahydrophthalsäure* erfolgte einmal durch Dest. des NH_3-Anlagerungsprod., $C_9H_{14}O_3N_2$. Bei 150° begann dabei eine (erneute) Abspaltung von NH_3 aus der geschmolzenen M., und bei 318—320° destillierte ein gelbliches Prod. über. Reinigung der äth. Lsg. mit 0,3%ig. Sodalsg. und 40%ig. HCl. — Gewonnen 1,6 g Imid in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom F. 169—170°. Andere Darst. durch Erhitzen des Anhydrids (1,5 g) mit (20 ccm) bei 0° gesättigter alkoh. NH_3-Lsg. im Rohr während 3 Stdn. bei 160°. — Das Imid ist unl. in k., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. — Aus A. u. Ä. Säulen, aus Xylol Tafeln, aus Ligroin Blättchen, von aromatischem, entfernt an Jodoform erinnerndem Geruch; ist sublimierbar. Zus. $C_9H_9O_2N$. Mol.-Gew. 151. — Zur Verseifung wurden 0,5 g Imid mit 50 ccm Barytwasser 6 Stdn. gekocht. Zurückgewonnen 0,3 g Anhydrid. — Das *Δ_1-Tetrahydrophthalsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$, bildet sich aus dem NH_3-Anlagerungsprod. an das Anhydrid durch Aufnahme desselben in h. W. oder Auflösen in HCl, ferner aus dem Imid durch Aufnahme in h., 0,2%ig. NH_3-Lsg. und Eindampfen auf dem Wasserbade. In bereits k. W., wie im h. A. (daraus Nadeln) ll., in Ä. swl. — Bei 120° Erweichen, völlig schm. bei 170° (infolge Überganges in das Imid). — Darst. des *Anhydrids der Δ_2-Tetrahydrophthalsäure* (F. 78—79°) erfolgte nach Vorschrift BAEYERS. Daraus (4,5 g) das *Imid* durch ca. 6-stdg. Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 160° (roh ca. 3 g, rein 0,6 g). Farb- und geruchlos, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., fast unl. in k. W. F. 172—173°. — Darst. des *Anhydrids der trans-Δ_4-Tetrahydrophthalsäure* (F. 140°) durch 2-tägiges Kochen der Δ_4-Säure mit Acetylchlorid gewonnen, wurde, wie das der Δ_3-Säure, in das *Imid* übergeführt. (Aus 2 g 1,1 g reines Imid.) Lange Tafeln. F. 232—233°. — Das aus dem *Anhydrid der Δ_4-cis-Tetrahydrophthalsäure* (durch Kochen von 4 g der Δ_4-Säure mit Essigsäureanhydrid bereitet) gewonnene *Imid* wurde nicht krystallisiert erhalten.

3. **Über das Hämopyrrol.** Mehrere Beobachtungen (cf. Original) des Vfs. sprechen dafür, daß im *Hämopyrrol* ein Gemisch vorliegt. Namentlich spricht hierfür, daß aus dem Destillat nach der Oxydation des Hämopyrrols nach Entfernung des Rohimids aus der sauer gemachten Lsg. Hämatinsäure zu gewinnen war. Wurde das abgeblasene Hämopyrrol zunächst in verd. Säure aufgefangen und mit Ä. extrahiert, dann die Lsg. alkal. gemacht und wieder ausgeäthert, so konnte ein „saures Hämopyrrol" von einem „basischen Hämopyrrol" mit ganz ähnlichen Eigenschaften getrennt werden. Möglicherweise unterscheiden sich die beiden Hämopyrrole durch den H-Gehalt, indem im „sauren" ein Pyrrol, im alkal. ein „Pyrrolin" vorliegt. Beide Hämopyrrole, deren vollständige Trennung nicht möglich ist, liefern bei der Oxydation dasselbe Imid, das Imid der Methyläthylmaleinsäure. Vf. zeigt ferner, daß das saure u. basische Hämopyrrol sofort bei der Reduktion des Hämins entstanden sein müssen und sich nicht erst während der Dest. oder durch Einw. der vorgelegten Säure oder Base das eine aus dem anderen gebildet haben kann. — Nachdem festgestellt ist, daß beide Hämopyrrole bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid liefern, ist es sicher bewiesen, daß im Hämopyrrol entweder ein

Digitized by Google

β,β'-Methyläthylpyrrol, resp. -pyrrolin zu suchen ist, oder ein α,β-Dimethyl-β'-äthylpyrrol, resp. -pyrrolin, deren α-ständige CH_3-Gruppe bei der Oxydation eliminiert wird. Nur die letztere Annahme würde mit der aus den Derivaten abgeleiteten Formel $C_8H_{15}N$ im Einklang stehen. Die Analyse des pikrinsauren Salzes wie des Quecksilberchlorid-Quecksilberdoppelsalzes, wie auch die des basischen Hämopyrrols konnten jedoch keine Entscheidung herbeiführen. — Was die Frage, ob es dieselben Komplexe des Hämins sind, die bei der Oxydation die Hämatinsäure, bei der Reduktion die Hämopyrrole geben, betrifft, so kann dies nicht im bejahenden Sinne beantwortet werden, da weder bei der energischen Reduktion durch JH u. PH_4J, noch beim Abblasen des frei gemachten Hämopyrrols eine Abspaltung von CO_2 eintritt. Auch korrespondieren die Mengen der Hämatinsäure u. der Hämopyrrole, die bisher im besten Falle erhalten wurden, keineswegs. Die Annahme ist berechtigt, daß im Hämatin zweimal oder einmal eine Gruppe enthalten ist, die zwar in Hämatinsäure, aber nicht in Hämopyrrol, u. außerdem ein- oder zweimal eine solche enthalten ist, die sowohl in Hämatinsäure, als auch in Hämopyrrol übergehen kann. Die einfachste Erklärung für ein solches Verhalten wäre dann, daß in den ersteren ein nicht oder sehr schwer reduzierbarer Teil, wohl die Carboxylgruppe, enthalten ist. Aus mehreren Beobachtungen (cf. Original) folgt, daß im Hämatin einmal ein Komplex vorhanden sein muß, der sehr leicht in Hämatinsäure übergeht, und dann ein anderer, schwieriger oxydable, der auch Hämopyrrol liefert. Über die experimentellen Einzelheiten siehe Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 505—56. 21/5. [21/4.] Stuttgart. Chem. Lab. der tierärztl. Hochschule.) Rona.

Otto Mumm, *Die Kinetik des Diazoessigesters und das Verdünnungsgesetz.* Die Unterss. Bredigs und seiner Mitarbeiter (Bredig, Curtiusfestschrift **1907**. 1; Fränkel, Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 202; Bredig u. Ripley, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4015; C. **1907**. II. 2037) über die Kinetik des Diazoessigesters veranlassen Vf. zu theoretischen Betrachtungen und führen ihn zu folgenden zwei Schlüssen: die Konzentration des ungespaltenen Anteiles des starken Elektrolyten Diazoniumchlorid ist direkt proportional der Konzentration des Diazoniumions, und die Konzentration des ungespaltenen Anteiles des starken Elektrolyten Diazoniumchlorid der dritten Wurzel aus der Konzentration der Cl-Ionen nahezu proportional. Die beiden Sätze lassen sich zu einer Formel vereinigen, die Ähnlichkeit mit dem von Van't Hoff für starke Elektrolyte aufgestellten Verdünnungsgesetz, besonders aber mit Formeln aufweist, welche Bancroft (Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 188) erhalten hat, als er den von Van't Hoff angenommenen Exponenten für jeden Elektrolyten empirisch bestimmte. Eine Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Elektrolyten läßt sich aus der Annahme gewinnen, daß in der Lsg. des Elektrolyten das Gleichgewicht besteht: $3MA \rightleftharpoons (MA)_3 \rightleftharpoons 3M' + A_3'''$, daß immer je drei Anionen zu einem Molekülkomplex vereinigt sind.

Die für das Diazoniumchlorid diskutierte Formel ist nicht ohne weiteres auf alle starken Elektrolyte anwendbar; vielmehr ändert sich der Exponent und wird wohl größer, wenn je zwei Ionen zu einem Molekülkomplex vereinigt sind, also das Gleichgewicht besteht: $2AM \rightleftharpoons (AM)_2 \rightleftharpoons 2M'' + A_2''$. Die Dissoziation des W. erfolgt vielleicht in ähnlicher Weise, wie das hier diskutiert wurde, umso wahrscheinlicher, als W. in fl. Zustande ziemlich sicher weitgehend polymerisiert ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 589—600. 28/4. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) Leimbach.

A. P. N. Franchimont und **H. Friedmann**, *Die Nitrierung und Acetylierung des Glycinanhydrids und seiner Methylhomologen, des Alaninanhydrids und des α-Aminoisobuttersäureanhydrids.* (Vgl. Donk, Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 207;

Digitized by Google

C. 1907. II. 1158.) Unterwirft man *Glycinanhydrid*, $\overline{CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2}$, unter Eiskühlung der Einw. von 6 Tln. kons. HNO_3 u. $2^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid, so entsteht *Dinitroglycinanhydrid*, $\overline{CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_2}$, farblose Blättchen aus h. Essigester, Zersetzungspunkt 145—146°. Durch Behandlung mit 4 Mol. methylalkoh. NH_3 unter Kühlung wird diese Verb. in Nitraminoacetamid, durch Behandlung mit 4 Mol. wss. NaOH in Nitraminoessigsäure übergeführt. — Das durch Erhitzen von α-Aminopropionsäuremethylester auf 180° zu gewinnende *Alaninanhydrid* liefert bei kurzem Erwärmen mit 5 Tln. kons. HNO_3 u. $2^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid *Dinitroalaninanhydrid*, $\overline{CO \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH \cdot CH_3}$, farblose Nadeln aus CH_3OH oder Essigester, Zersetzungspunkt 136°, l. in Ä., fast unl. in k. W. — Die Acetylierung des Glycinanhydrids mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid ergibt *Diacetylglycinanhydrid*, $C_6H_{10}O_4N_2$, farblose Nadeln aus h. A., F. 102°, ll. in h. W., A., Ä.; Alaninanhydrid liefert analog *Diacetylalaninanhydrid*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, Nadeln aus sd. absol. A., F. 132°, l. in Ä., ll. in h. W.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von α-Aminoisobuttersäureanhydrid diente *α-Aminoisobuttersäuremethylester*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO_2CH_3$, farbl. Fl., $Kp._{20}$ 45°, $Kp._{749}$ 136°, $D.^{18}_4$ 0,9787. — Chlorhydrat, $C_5H_{11}O_2N \cdot HCl$, Krystalle, Zersetzungspunkt 183°, ll. in W., A., unl. in Ä., PAe. — Durch Behandlung mit alkoh. NH_3 wird der Ester übergeführt in *α-Aminoisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$, farblose Krystalle, aus Chloroformlsg. durch PAe. fällbar, F. 127°, ll. in W., A., wl. in PAe. — Erhitzt man α-Aminoisobuttersäuremethylester im Rohr 12 Stdn. auf 230—240°, so entsteht in schlechter Ausbeute *α-Aminoisobuttersäureanhydrid*, $\overline{CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2}$, farblose Krystalle aus sd. Essigsäure, swl. in h. A. Beim Erhitzen mit 12 Tln. kons. HNO_3 u. 5 Tln. Essigsäureanhydrid liefert diese Verb. *Mononitro-α-aminoisobuttersäureanhydrid*, $C_8H_{12}O_4N_2$, weiße Prismen aus Ä, F. 166° unter Gasentw., ll. in A., Ä., unl. in k. W.; daneben bildet sich *Dinitro-α-aminoisobuttersäureanhydrid*, $C_8H_{12}O_6N_4$, Rhomboeder aus Ä., F. 108°, Zersetzungspunkt ca. 135—150°, l. in A., Ä., unl. in W. Das Dinitroderivat wird ausschließlich erhalten, wenn man für die Nitrierung 20 Tle. kons. HNO_3 und 7 Tle. Essigsäureanhydrid anwendet. — Verss. zur Acetylierung des α-Aminoisobuttersäureanhydrids verliefen ergebnislos. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 192—206. 15/5. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Hermann Leuchs und **Walter Geiger**, *Über die Anhydride von α-Amino-N-carbonsäuren und die von α-Aminosäuren.* (Vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 856; LEUCHS, MANASSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3235; C. **1906**. I. 1335; **1907**. II. 973.) Die Vff. beschreiben N-Carbonsäureanhydride der C-Phenylaminoessigsäure, des Phenylalanins u. des Leucins, die sie aus den leichter reagierenden Carbomethoxylderivaten darstellten. Sie bilden schön krystallisierende Substanzen, die bei ziemlich niedriger Temperatur schm. und besonders in gelöstem Zustand gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Beim Erhitzen und durch Spuren W. oder beim Verkochen mit absol. A. zers. sie sich, wahrscheinlich entsprechend dem Glycin-N-carbonsäureanhydrid, in CO_2 und in polymere Modifikationen des dreigliedrigen Ringes $R \cdot NH < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$, z. B.:

$$x C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} NH-CO \\ | \\ CO-O \end{matrix} \longrightarrow x CO_2 + \left[C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix} \right]_x$$

N-Carbomethoxyl-C-phenylaminoessigsäure, $C_{10}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)NH \cdot$

Digitized by Google

CO_2H; aus 10 g Phenylaminoessigsäure, 66,2 ccm $^1/_1$-n. NaOH, 7,5 g Chlorkohlensäuremethylester und 3,5 g Soda; kleine, farblose Nadeln (aus h. Bzl.), F. 87—88°; ll. in Ä., Aceton, A., Essigester, Chlf., fast unl. in PAe., sll. in h. W., ll. in h. Bzl.; gibt mit Thionylchlorid bei 60° das Säurechlorid, das im Vakuum bei 75° in *C-Phenylaminoessig-N-carbonsäureanhydrid* (I.) übergeht; schief abgeschnittene Prismen (aus h. Bzl. oder Chlf.), F. 99—100° unter Gasentw. und B. eines festen Körpers, ll. in Ä., Aceton, Essigester, kaum l. in PAe., ll. in k. absol. A., unl. in W. unter Gasentw. und Flockenbildung; gibt, mit absol. A. gekocht, *Phenylaminoessigsäureanhydrid* (II.); weißes Pulver, färbt sich von 220° an, schm. gegen 360° zu einer

I. $C_9H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CH\langle^{NH \cdot CO}_{CO-O}$ II. $C_9H_7ON = \left[C_6H_5CH\langle^{NH}_{CO}\right]_x$ III. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO) \cdot CO \cdot O$

zähen, braunen Fl., unl., auch in verd. SS. und Alkalien; gibt beim Stehen mit diesen bei Ggw. von Cu-Salzen allmählich die Biuretfärbung. — *N-Carbomethoxylphenylalanin*; entsteht aus 10 g Phenylalanin, 60,6 ccm $^1/_1$-n. NaOH, 6,8 g Chlorkohlensäuremethylester u. 3,2 g wasserfreier Soda; kaum gefärbter Sirup; gibt mit Thionylchlorid bei 40° das Säurechlorid, das im Vakuum bei 60° in *Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid*, $C_{10}H_9O_3N$ (III.), übergeht; farblose, vierseitige Tafeln (aus Essigester), F. 127—128° unter Gasentw. und B. eines festen Körpers; unl. in PAe., wl. in Ä., ll. in h. Chlf. und Bzl.; gibt mit absol. A. beim Sieden *Phenylalaninanhydrid*, C_9H_9ON (IV.); färbt sich von 240° an braun, F. gegen 350°, unl.; geht bei anhaltendem Kochen mit A. in geringer Menge, anscheinend in kolloidale Lsg., gibt mit NaOH und Cu-Salzen allmählich die Biuretrk. — *N-Carbomethoxylleucin*; aus 10 g Leucin, 8,7 g Chlorkohlensäuremethylester, 76,5 ccm $^1/_1$-n. NaOH u. 4,1 g trockner Soda, dickes Öl; gibt mit Thionylchlorid bei 40° das Säurechlorid, das bei

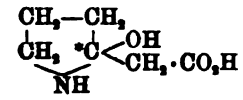
IV. $\left[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH) \cdot CO\right]_x$ V. $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO) \cdot CO \cdot O$ VI. $\left[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(HN) \cdot CO\right]_x$

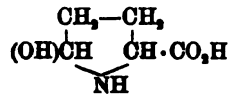
75° $ClCH_3$ abspaltet zu *Leucin-N-carbonsäureanhydrid*, $C_7H_{11}O_3N$ (V.); farblose Prismen mit Endflächen, F. 48—50°, spaltet bei 80° CO_2 ab; kaum l. in PAe., ll. in Ä., Aceton, Essigester, Chlf., gibt beim Verkochen mit absol. A. *Leucinanhydrid*, $C_8H_{11}ON$ (VI.); die beiden Fraktionen, von denen eine in h. A. unl., die zweite in k. A. wl. war, färben sich von 250° an, F. 370°; eine dritte, in A. sll. Fraktion schm. gegen 330°; die in Alkali unl. Anhydride geben bei längerem Stehen damit bei Ggw. von Cu-Salzen die Biuretfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1721—26. 23/5. [12/5.] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

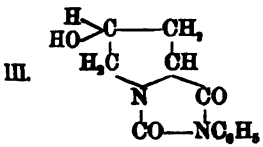
Hermann Leuchs und **Heinrich Felser**, *Zur Kenntnis der Oxyproline und über die Synthese von Oxyhygrinsäuren*. Im ersten Teil der Arbeit suchten die Vff. die Frage zu entscheiden, ob das natürliche Oxyprolin (Oxypyrrolidin-α-carbonsäure) die aktive Form eines der beiden synthetischen Oxyproline sei, die LEUCHS aus dem δ-Chlor-α-brom-γ-valerolacton (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1937; C. 1905. II. 50) und NH_3 erhalten hat. Zunächst wurde die Konstitution dieser SS., welche als Stereoisomere angesehen worden waren, sichergestellt durch ihre Überführung mit Hilfe von P und HJ in *Pyrrolidincarbonsäure*; auch durch die Darst. von Derivaten, wie sie für derartige SS. charakteristisch sind, von Verbb. mit Phenylisocyanat, von Hydantoinen. — Am einfachsten für den Nachweis einer etwaigen Strukturgleichheit des natürlichen mit einem der synthetischen Oxyproline schien es, das erstere durch Erhitzen in die Racemform zu verwandeln. Doch war selbst durch die Einw. von Baryt bei 200° eine völlige Racemisierung nicht zu erreichen.

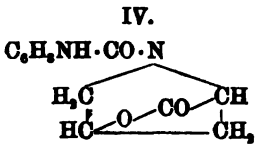
Digitized by Google

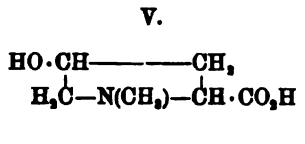
Da nach allen Erfahrungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, das mit Carboxyl verbunden ist, leicht racemisch wird, so ist dieses Resultat beweisend für das Vorhandensein zweier asymmetrischer C-Atome im Molekül des natürlichen Oxyprolins. Formel I. wird dadurch ausgeschlossen; auch die Formel II. erscheint











bei der großen Beständigkeit der S. gegen Baryt nicht zutreffend; und es bleiben nur die Formeln eines γ- oder β-Oxyprolins für das natürliche Prod. zur Auswahl. Auch die Spaltungsverss. der inaktiven, synthetischen SS. verliefen negativ, da die mit sauren Derivaten der Aminosäuren als Naphthalinsulfophenylcyanatdiformylverbb. hergestellten Alkaloidsalze keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von *N-Methyl-γ-oxypyrrolidin-α-carbonsäuren*, die auch angesehen werden können als die Oxyderivate der Hygrinsäure. Ihre B. erfolgt bei der Einw. wss. *Methylamins* auf das *δ-Chlor-α-bromvalerolacton*. In analoger Weise wie die Oxyproline wurden sie in zwei verschiedenen stereoisomeren Formen isoliert, die sich mit Hilfe der Kupfersalze, von denen nur das eine in A. löslich war, trennen ließen. Auch den genetischen Zusammenhang mit den Oxyprolinen konnten die Vff. feststellen; denn die *b*-Säure lieferte bei der Methylierung mit Natronlauge u. Jodmethyl dasjenige *N*-Methyloxyprolin, das eben wegen dieser Beziehung als *b*-Form bezeichnet worden war.

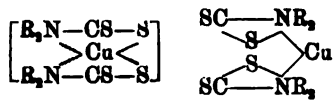
Phenylisocyanat des (a)-γ-Oxyprolins, $C_{12}H_{14}O_4N_2$; aus 1 g Aminosäure, 10 ccm W., 7,6 ccm $^1/_1$-n. NaOH und 0,91 g Phenylisocyanat; vierseitige, schiefe Tafeln (aus 31 Tln. h. W.), F. 194—195° (korr.) unter Aufschäumen. — *Phenylisocyanat des (b)-γ-Oxyprolins;* sechsseitige oder mandelartig abgerundete, zu dichten Aggregaten verwachsene Tafeln (aus h. W.), F. 187° (korr.). Beide Körper geben beim Übergießen mit verd. HCl und Verdampfen der in der Hitze entstandenen Lsgg. auf dem Wasserbade zur Trockene quantitativ die *Phenylhydantoine des γ-Oxyprolins*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, denen die Vff. Formel III. erteilen; weniger wahrscheinlich ist Formel IV. eines Lactons. — *Phenylhydantoin aus (a)-γ-Oxyprolin;* Nadeln (aus W.), F. 164—165° (korr.), wl. in k. W., ll. in A., Essigester, Aceton, Chlf., l. in Bzl., swl. in Ä., unl. in PAe. — *Phenylhydantoin aus (b)-Oxyprolin;* längliche, rechtwinklige Tafeln (aus W.), F. 156—158° (korr.). — Zur *Darst. von natürlichem Oxyprolin* wurde Gelatine mit HCl hydrolysiert und die Vorschrift von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2660; C. **1902**. II. 598) etwas abgeändert. — Das mit Baryt bei 170° teilweise racemisierte Oxyprolin gab ein *Cu-Salz*, $(C_5H_8O_3N)_2Cu + 4\,H_2O$, das aus W. in kleinen, zu Drusen verwachsenen Prismen krystallisierte. — *(b)-N-Methyl-γ-oxyprolin*, $C_6H_{11}O_3N$ (V.). Aus 70 g δ-Chlor-α-bromvalerolacton und 150 g wss. 33%ig. Methylaminlsg.; kleine, rundliche Polyeder (aus h. Methylalkohol), F. 226—227° (korr.) unter Zers.; sll. in W., swl. in A., sll. in CH_3OH; gibt, trocken erhitzt, intensive Pyrrolrk., die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und hat süßlichfaden Geschmack. — Cu-Salz, $(C_6H_{10}O_3N)_2Cu$; massive, sechsseitige Tafeln von tiefblauer, ins Violette spielender Farbe (aus 32 Tln. h. W.), unl. in A. und Methylalkohol. — *(a)-N-Methyl-γ-oxyprolin;* breite Prismen oder Tafeln (aus Methylalkohol);

Digitized by Google

F. 207—208° (korr.) unter Zers.; gibt, trocken erhitzt, starke Pyrrolrk.; reagiert neutral und schmeckt stark süß. — Cu-Salz; lange, hellblaue Nadeln (aus Methylalkohol); wl. in A., erheblich l. in Methylalkohol, sll. in W. — Über die Überführung von (b)-γ-Oxyprolin in (b)-N-Methyl-γ-oxyprolin vgl. die theoretische Einleitung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1726—35. 23/5. [14/5.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Marcel Delépine, *Eigenschaften der Metallthiosulfocarbamate.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1125; C. **1907**. II. 302.) Die monoalkylierten Alkalisalze lassen sich auch durch Einw. der Sulfocarbimine auf die Alkalisulfhydrate gemäß der Gleichung: $RN:C:S + HSNa = RNH\cdot CS\cdot SNa$ erhalten. — Die Thiosulfocarbamate enthalten, soweit sie in W. l. sind, in der Regel Krystallwasser; zwei Kobaltisalze, $(NH_2CS_2)_3Co + 2C_2H_6O$, bezw. $[(CH_3)_2NCS_2]_3Co + 2CHCl_3$, krystallisieren mit Aceton, bezw. Chlf. Die Alkali-, Erdalkali- und Zinksalze sind farblos, die Cu-, Ni-, Co- und Fe-Salze intensiv gefärbt. Die Ferro- und Kobaltosalze liefern bei der doppelten Umsetzung mit den Alkalithiosulfocarbamaten stets die Ferri-, bezw. Kobaltisalze, während das braune Cuprithiosulfocarbamat sich rasch und spontan in das gelbe Cuprosalz verwandelt.

Die Natriumpropyl- u. -dimethylthiosulfocarbamate erwiesen sich bei der kryoskopischen Unters. in wss. Lsg. als normale Salze, während die Diisobutylthiosulfocarbamate des Ni, Co und Fe in Benzol- oder Äthylenbromidlsgg. nicht dissoziiert sind. Die Leitfähigkeit des Cu-Salzes in Benzollsg. ist gleich Null. Die Cu-, Ni-, Co-, Fe- und Ag-Salze zeigen den gewöhnlichen Reagenzien gegenüber eine bemerkenswerte Indifferenz. Dagegen reagiert das Pb-Salz mit H_2SO_4 u. H_2S bereits in der Kälte sogleich, bezw. sehr rasch. Man hat es also bei den Cu-, Ni-, Co-, Fe- u. Ag-Salzen mit Körpern zu tun, die zur Gruppe der inneren Metallkomplexsalze von LEY (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 954; C. **1905**. I. 349) gehören u. deren Konstitution durch eine der beiden nebenstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann. In Übereinstimmung mit der durch diese Formulierung angedeuteten Beständigkeit des Moleküls läßt sich das Cu- und Ni-Diisobutylthiosulfocarbamat im Vakuum nahezu ohne Zers. destillieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 981—84. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.



P. A. Levene u. John A. Mandel, *Über die Darstellung und Analyse einiger Nucleinsäuren. 13. Mitteilung. Über ein Verfahren zur Gewinnung der Purinbasen.* (cf. C. **1908**. I. 1710.) Zur Gewinnung reiner Purinbasen schlagen Vff. vor, 1 g Nucleinsäure mit 10 ccm 25%ig. Lsg. von Bleizucker und derselben Menge 25%ig. Essigsäure ca. 4 Stdn. im Autoklaven auf 150° zu erhitzen. Das Blei wird durch Schwefelsäure, die Essigsäure durch Dest. bei vermindertem Drucke entfernt u. die Purinbasen mittels Silbersulfat gefällt; die weitere Behandlung ist wie üblich. Das so gewonnene Guaninsulfat war nach zweimaligem Umkrystallisieren analysenrein. Die Ausbeute an Guanin und an Adenin war bei der Spaltung der Nucleinsäure mit dem Essigsäure-Bleiacetatverf. in annähernd äquimolekularen Verhältnissen. — Die Analysen der Vff. sprechen dafür, daß die reine Nucleinsäure mehr als 15% N enthält. Gefunden wurden an drei Präparaten (auf aschefreie Substanz berechnet) in % N: 17,85, 17,5, 17,92, P (bezw.) 9,74, 10,0, 10,08. (Biochem. Ztschr. **10**. 215 bis 220. 26/5. [14/4.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research u. New-York. Univ. u. Bellevue Hospital med. College.) RONA.

K. A. Hofmann und **J. v. Narbutt**, *Verbindungen von Platinchlorür mit Dicyclopentadien.* Analog dem Quecksilberchlorid (HOFMANN, SEILER, Ber. Dtsch.

Digitized by Google

Chem. Ges. **39**. 3187; C. **1906**. II. 1313) reagiert auch Platinchlorür mit Dicyclopentadien in Ggw. von wss. Alkoholen; unter Austritt von HCl entstehen die Äther $ClPt \cdot C_{10}H_{12} \cdot OCH_3$, bezw. $ClPt \cdot C_{10}H_{12} \cdot OC_2H_5$. — Zur Darst. des *Methoxychloroplatodicyclopentadiens* mischt man die Lagg. von Kaliumplatinchlorür in W. u. von Dicyclopentadien in Methylalkohol; zur Beendigung der Rk. sind bei 15° mehrere Wochen, bei 40° (wenn öfter geschüttelt wird) einige Tage erforderlich. Den durch W. im Reaktionsprod. entstehenden Nd. löst man in Chlf., fällt durch Ä. u. läßt schließlich die Lsg. in Chlf. langsam verdunsten. Blaßgelbliche, fast farblose Platten, die häufig radiale Verwachsungen bilden und lebhafte Polarisationsfarben zeigen; zers. sich unter Pt-Ausscheidung bei 190°; swl. in Methyl- u. Äthylalkohol; unl. in Ä. Heißes W. ist ohne Einw., h. KOH zers. langsam unter Abscheidung rötlichbrauner Flocken und Abspaltung des KW-stoffs. 20%ig. HCl wirkt bei 15° sehr langsam, bei Siedehitze etwas rascher ein unter B. zugespitzter Prismen von (wahrscheinlich) Platinchlorürdicyclopentadien (s. u.). Aus der Beständigkeit gegen HCl, sowie gegen sd. Chlf. ist zu schließen, daß die Methoxygruppe am C sitzt; das an Pt gebundene Cl gibt mit wss. Ag- oder Mercurolsg. AgCl oder HgCl und ermöglicht die in NH_3 ohne Spaltung erfolgende Lsg. Die beiden Gruppen ClPt- und CH_3O- dürften an einer C-Doppelbindung angelagert sein. — In gleicher Weise erhält man in Ggw. von A. *Äthoxychlorplatodicyclopentadien*, $ClPt \cdot C_{10}H_{12} \cdot OC_2H_5$; blaßgelbliche Prismen, bezw. feine Nadeln mit starken Polarisationsfarben. — Mit Propylalkohol entsteht keine analoge Verb., sondern *Platinchlorürdicyclopentadien*, $ClPt \cdot C_{10}H_{12} \cdot Cl$; Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben. Sd. HCl von 20% ist darauf ohne Einw.; NH_3-Wasser löst ohne Spaltung; $AgNO_3$ und $HgNO_3$ fällen sofort AgCl und HgCl. Heißer Methylalkohol löst wenig u. scheidet beim Erkalten wieder ab. Daraus folgt, daß bei der B. obiger Äther nicht zuerst die Anlagerung von ClPt- u. Cl- und dann der Umsatz mit dem A. erfolgt, sondern, daß eine Spaltung des Platinchlorürs durch den A. vorausgeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1625—28. 23/5. [28/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.)

JOST.

K. A. Hofmann und **H. Wagner**, *Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Alkalien und mit Salpetersäure.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 317; C. **1908**. I. 817.) Eine durch wenig NaOH gerötete Lsg. von Phenolphthalein wird durch $Hg(CN)_2$ farblos; $Hg(CN)_2$ vermindert also die Alkalität verd. Laugen. Auf Hydrolyse kann dies nicht beruhen, da sonst mäßig konz. KOH oder NaOH das Oxyd oder Oxycyanid fällen müßten, was man aber nur durch stärkst konz. Laugen erreicht. Es kann angenommen werden, daß eine Verschiebung des $[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}]$-Gleichgewichtes zugunsten der freien H-Ionen stattfindet, indem das $Hg(CN)_2$ Hydroxylionen bindet, durch welche Fähigkeit es in Parallele mit den Neutralteilen Platinchlorid u. Goldchlorid, sowie mit den Hydroxyden von Al, Be, Zn, Sn, Pb, Au u. Pt tritt. Mit W. kann man das $Hg(CN)_2$ insofern vergleichen, als es sich mit vielen Salzen verbindet, ähnlich wie das W. die mannigfachsten Hydrate bildet. Der B. der Doppelsalze, bezw. Hydrate geht die Vereinigung des Neutralteiles mit den negativen Ionen des addierten Bestandteiles voraus: die wss. Lsgg. des K-Hg-Cyanids enthalten die Ionen $Hg(CN)_2(\overset{-}{CN})_2$; in den an $Hg(CN)_2$ reicheren Mischungen treten die Ionen $Hg(CN)_2\overset{-}{CN}$ auf, denen das feste Salz $Hg(CN)_2 \cdot KCN$ entsprechen würde. Die untersuchten *Quecksilbercyanidalkalien*, z. B. $Hg(CN)_2 \cdot KOH$, schließen sich diesem Fall an, nur daß das Hydroxyl einen weniger festen Komplex bildet als Cyan.

Zwecks Best. der Grenze der Aufnahmefähigkeit des $Hg(CN)_2$ für KOH löste man $Hg(CN)_2$ (13 g) in 40 g KOH + 60 ccm W. unter Erwärmen. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle, $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot 1{,}5H_2O$, bilden dünne, langgestreckte,

Digitized by Google

schräg abgeschnittene, bezw. sechsseitig begrenzte Platten von sehr lebhaften Polarisationsfarben u. sehr starker Doppelbrechung. Trotz formaler Ähnlichkeit mit dem Doppelcyanid $Hg(CN)_2 \cdot KCN \cdot KCN$ ist die Beständigkeit der Hg-Cyanidalkalien erheblich geringer; in wss. Lsg. erfolgt teilweise Spaltung; beim Einengen erscheint in den ersten Krystallen freies $Hg(CN)_2$. Verschiedene Rkk. lassen jedoch auffallende Unterschiede zwischen $Hg(CN)_2$ und Alkaliquecksilbercyanid erkennen. — Die analog gewonnene **Natriumverb.** $Hg(CN)_2 \cdot NaOH \cdot 1{,}5\,H_2O$ bildet lange, schräg abgeschnittene Prismen von starker Doppelbrechung; erreicht im Vakuum über P_2O_5 allmählich die Zus. $Hg(CN)_2 \cdot NaOH \cdot H_2O$.

KOH u. NaOH von 0,04—0,32 g-Mol. im l und mit alkalifreiem $Hg(CN)_2$ als Bodenkörper erhöhen die Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ bei 20° beträchtlich, und zwar fast gleich stark. Entsprechend der Rk.: $Hg(CN)_2 + OH' = Hg(CN)_2OH'$ fanden Vff. den Faktor $K = \frac{G}{F \cdot OH}$ (wo G die Konzentration der Komplexionen, F und OH die von freiem $Hg(CN)_2$, bezw. OH bedeutet) genügend konstant bei NaOH $K = 1{,}54$—$1{,}59$, bei KOH $K = 1{,}6$—$1{,}7$. Aus Gefrierpunktsbestst. ergab sich für NaOH $K = 1{,}51$, für KOH $K = 1{,}77$. Es treten also 1 Mol. $Hg(CN)_2$ u. 1 Hydroxylion in Rk. — Unter ähnlichen Bedingungen wie die $Hg(CN)_2$-Alkalihydroxyde bilden sich die **alkoholhaltigen Verbb.:** $Hg(CN)_2 \cdot NaOH \cdot 2CH_3OH$, $Hg(CN)_2 \cdot CH_3ONa \cdot CH_3OH$, $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot 2CH_3OH$ und $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot C_2H_5OH$; doch sind die Lsgg. leicht zersetzlich. Die **Na-Verb.** $Hg(CN)_2 \cdot NaOH \cdot 2CH_3OH$, besteht aus sechsseitigen, doppelbrechenden Prismen; sie verliert im Vakuum über P_2O_5 1 Mol. CH_3OH. Die **K-Verb.** $Hg(CN)_2 \cdot KOH \cdot 2CH_3OH$ ist der Na-Verb. vollkommen analog. — Arbeitet man bei völligem Wasserausschluß, so krystallisiert das **Methylat** $Hg(CN)_2 \cdot CH_3ONa \cdot CH_3OH$ in rechteckigen Prismen aus. — Es färbt sich im Lichte grau durch Hg-Abscheidung; die **äthylalkoh. K-Verb.** zeigt diese Zers. in noch höherem Grade, stimmt aber sonst mit den übrigen Verbb. vollkommen überein. Da die Verbb. ein Alkoholmolekül festhalten, so dürfte dieses am Aufbau beteiligt sein. — $Hg(CN)_2$ vereinigt sich auch mit freien Säuren, sofern sie nicht HCN abspalten. Aus der h. Lsg. von $Hg(CN)_2$ in 68%g. HNO_3 erhält man die Verb. $(HgC_2N_2)_2 \cdot NO_3H$ in glänzenden, farblosen Nadeln von starker Doppelbrechung; verpufft beim Erhitzen; die wss. Lsg. reagiert sehr stark sauer u. gibt weder mit NH_3, noch mit Lauge eine Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1628—34. 23/5. [28/4] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wiss.) JOST.

A. F. Holleman, *Über 1,2,3-Nitrodibrombensol und über die Nitrierung des o-Dibrombensols.* (Mitbearbeitet von **P. C. J. Euwes.**) Das bei der Bromierung von o-Nitrobrombenzol entstehende *1,2,3-Nitrodibrombensol*, $C_6H_2(NO_2)Br_2$, schm. nicht bei 57° wie früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **25**. 198; C. **1906**. II. 772) gefunden, sondern, wie KÖRNER und CONTARDI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. I. 528; C. **1906**. II. 323) richtig angeben, bei 85° und hat $D.^{100,5}$ 1,9764. — Zur Darst. der Verb. empfiehlt sich folgende Modifikation des Verf. von KÖRNER u. CONTARDI: Man trägt 20 g o-Nitroanilin in 20 ccm konz. H_2SO_4 ein, fügt 55 ccm rauchende H_2SO_4 hinzu, erhitzt nach 1 Stde. langsam bis auf 160°, läßt erkalten, gießt die M. in 1 l W., läßt langsam 1 Mol. Br in der 10-fachen Menge Eg. einfließen, filtriert, dampft im Vakuum auf dem Wasserbade ein, erhitzt den schwarzen Rückstand auf 150°, destilliert mit Wasserdampf, und wiederholt das Eindampfen u. Erhitzen im Vakuum bis auf 150° u. die Dest. mit Wasserdampf noch dreimal, wodurch 60% der Theorie an *Bromnitroanilin*, $C_6H_3(NO_2)^1(NH_2)^2Br^5$, F. 74°, gewonnen werden. Diese Verb. wird alsdann durch Diazotierung und Behandlung mit CuBr in 1,2,3-Nitrodibrombenzol übergeführt.

Bei der quantitativen Nitrierung des *o-Dibrombensols* bei 0° mit der $7\frac{1}{2}$-fachen

Digitized by Google

Menge HNO_3 von der D. 1,5 resultieren 16% 1,2,3-Nitrodibrombenzol und 84% 1,3,5-Nitrodibrombenzol. — o-Dibrombenzol zeigt F. 5,6°, Kp_{15} 104°, $D.^{11}$ 1,994. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 153—61. 15/5. Amsterdam. Organ.-chem. Univ.-Lab.)

HENLE.

G. Loring Jackson u. R. W. Peakes, *Quecksilbersalze der drei Nitroaniline.* Die drei Nitroaniline können durch Einw. von frisch gefälltem HgO auf Nitroanilin in sd. W. nicht frei von HgO erhalten werden. Dies gelingt jedoch, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wss. Lsg. des Nitroanilins mit einer wss. Lsg. von $^1/_2$ Mol. Mercurinitrat u. dann langsam mit konz. wss. KOH versetzt, bis das Alkali im Überschuß vorhanden ist. *Hg-Salz des p-Nitroanilins*, $(C_6H_4NO_2NH)_2Hg$, ist glänzend bernsteingelb, wl. in Pyridin, unl. in W., A., Ä., Bzl. Wird beim Stehen mit A. langsam zers., HCl löst unter Zers. *Hg-Salz des m-Nitroanilins*, $(C_6H_4NO_2NH)_2Hg \cdot H_2O$, kastanienbraunes Pulver, unl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. *Hg-Salz des o-Nitroanilins*, $(C_6H_4NO_2NH)_2Hg$, hellrotes, voluminöses Pulver, unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Die Hg-Salze wurden dargestellt, um deren Verhalten gegen 1,3,5-Tribrom-2,4-dinitrobenzol zu studieren. Es konnte ebensowenig, wie bei den freien Nitroanilinen eine Einw. herbeigeführt werden. (Amer. Chem. Journ. **39**. 567—72. Mai. 1908. [29/8. 1907.] Cambridge Mass., Chem. Lab. of Harvard Coll.)

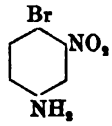
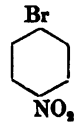
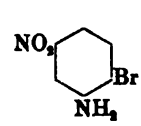
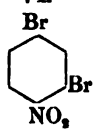
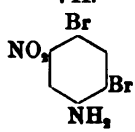
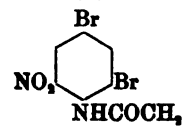
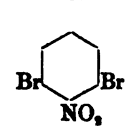
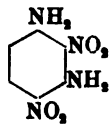
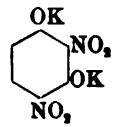
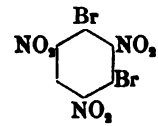
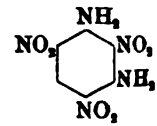
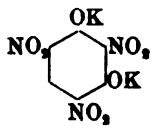
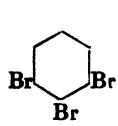
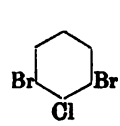
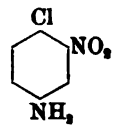
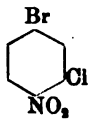
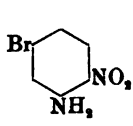
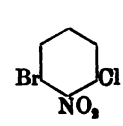
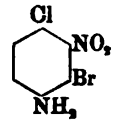
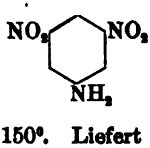
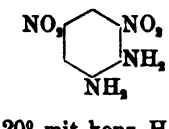
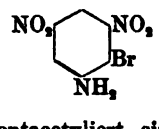
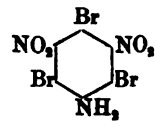
ALEXANDER.

G. Körner u. A. Contardi, *Einwirkung von Brom und Natriumhypobromit auf das m-Nitroanilin und auf einige durch Halogen substituierte m-Nitroaniline.* I. Teilweise Bromierung des m-Nitroanilins. Beim Eingießen einer Chlf.-Lsg. von Br (16 g) auf einmal in eine Lsg. von 34 g m-Nitroanilin in 250 g reinem Chlf. entsteht als Hauptprod. das schon bekannte *Tribrom-m-nitroanilin* (Formel I.), F. 102,5°, während in den alkoh. Mutterlaugen — die Trennung der Bk.-Prodd. geschah durch Aufnehmen des Chlf.-Rückstandes mit verd. HCl (1 : 1), Verdünnen mit W. und fraktionierte Krystallisation mit A. — das ebenfalls schon bekannte *m-Nitro-p-bromanilin*, F. 132° (Formel II.), u. geringe Mengen eines *Dibrom-m-nitroanilins*, F. 114,2°, erhalten wurden. Die Bromierung gelingt noch besser, wenn man 46 g m-Nitroanilin in 200 g konz. Essigsäure w. mit 53 g Br, gel. k. in einer Lsg. von 32 g NaOH in 300 ccm W., unter Rühren behandelt. Das dabei erhaltene Gemisch, F. 103°, wurde behufs Trennung in sd. Acetanhydrid gel., wobei erhalten wurden: a) ein *Acetanilid*, $C_6H_2Br(NO_2)(NHCOCH_3)$, monokline (ARTINI, Rend. del R. Ist. Lombardo di Scienze e Lett [2] **40**. 1029) Prismen oder Nadeln (aus A.), F. 180°, D. 1,831. $a:b:c = 3{,}3702:1:1{,}2522$. $\beta = 77°3$. Beobachtete Formen: (100) (001) (110) (120) (101) ($\bar{1}$01). Liefert mit konz. H_2SO_4 bei 120° entacetyliert ein *Anilin*, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 141°, sl. in den organischen Solvensien, swl. in sd. W., das bei Ersatz der Amingruppe durch H das bereits bekannte *Brommitrobenzol* (Formel III.) ergibt und daher die Formel IV. besitzt b) in den alkoh. Mutterlaugen das bereits bekannte *Acetanilid*, $C_6H_3(Br)(NO_2)(NHCOCH_3)$, F. 146° (Formel V.) (vgl. ARTINI, Giorn. di miner., cristallo., petrografia **1**. 213).

II. Bromierung des p-Brom-m-nitroanilins von NOELTING. 50 g p-Brom-m-nitroanilin (Formel II.) von NOELTING u. COLLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 266) in 800 g Eg. wurden möglichst unter 0° mit 37 g Br in 250 ccm einer wss. NaOH-Lsg. (40 g NaOH), behandelt, das erhaltene Gemisch acetyliert und in alkohol. Lsg. fraktioniert. Dabei wurden gewonnen: neben einem braunen Pulver a) ein *Dibrommitroacetanilid*, $C_6H_2Br_2(NO_2)(NHCOCH_3)$, lange, dünne, grünliche Nadeln, F. 172°, wl. in k. A., unl. in W., das, entacetyliert durch konz. H_2SO_4 bei 120°, das oben bereits erwähnte *Dibrom-m-nitroanilin*, $C_6H_2Br_2(NO_2)(NH_2)$, ergibt; hellgelbe Blättchen (aus A.), im Capillarröhrchen bei 97—98° sich rötend und bei 114,2° schm., bezw. dichroitische Prismen (aus Äthylessigester); monokline

Digitized by Google

(ARTINI, l. c. S. 1035) Krystalle, D. 2,349; a : b : c = 2,1598 : 1 : 3,0212; $\beta = 73°51'$. Beobachtete Formen: (100) : (001) : (011) : (100). (102) ($\bar{1}01$) (121) ($\bar{1}23$). Dieses liefert, bei Ersatz der Amidogruppe durch H, über die Diazoverb. das bereits bekannte *m-Dibromnitrobenzol*, F. 61,8° (Formel VI.) u. besitzt daher die Formel VII. Das obige Acetanilid, F. 172°, wird auch erhalten, wenn man das Dibromacetanilid der Formel VIII., F. 145,4°, in schwefelsaurer Lsg. nitriert. Dabei entsteht gleichzeitig sein *Isomeres* (Formel IX.), F. 209°; b) in den Mutterlaugen das isomere *Acetanilid*, $C_6H_2Br_2(NO_2)(NHCOCH_3)$, weiße Nadeln (aus sd. Bzl.), an der Luft verwitternd,

I.
II. 
III. 
IV. 
V.
VI. 
VII. 
VIII.
IX. 
X. 
XI.
XII. 
XIII. 
XIV. 
XV. 
XVI. 
XVII. 
XVIII. 
XIX. 
XX.
XXI. 
XXII. 
XXIII.
XXIV. 
XXV. 
XXVI. 
XXVII. 
XXVIII. 
XXIX. 

F. 150°. Liefert bei 120° mit konz. H_2SO_4 entacetyliert, ein *Anilin*, F. 89°, Nadeln (aus A.), fast unl. in sd. W., sll. in organischen Solvenzien, das bei Ersatz der Amidgruppe durch H das *Dibromnitrobzl* (Formel X.), F. 82°, ergibt. Zu diesem Zweck wird das Anilin (25 g), in der 25-fachen Gewichtsmenge absol. A. gel., mit 25 ccm konz. H_2SO_4 und nach dem Abkühlen mit 35 ccm Äthylnitrit versetzt u. dann im Wasserbade unter einem Druck von etwa einer Atmosphäre erhitzt. Das durch Bromierung des m-Nitro-p-bromanilin erhaltene Dibromnitrobzl., F. 82°, liefert mit HNO_3, D. 1,54, das neue *Dinitrodibrombenzol* (Formel XI.), fast farblose, lange Nadeln,

Digitized by Google

bezw. (je nach der Konzentration der alkoh. Lsg.) gelbgrüne Tafeln, F. 83°. Dieses ergibt beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 bei 145° das *Dinitrophenylendiamin* (Formel XII.), kleine, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 250°, aus dem durch Einw. von KOH, KBr und ein K-Salz des *Dinitroresorcins* (Formel XIII.), granatrote Nadeln, erhalten wurde. Mit überschüssiger HNO_3 oder mit $HNO_3 + H_2SO_4$ verwandelt sich das Dibromnitrobzl., F. 82°, in das *Trinitrodibrombenzol* (Formel XIV.), F. 135°, das als das Dibromid der Styphninsäure anzusehen ist. Mit alkoh. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 100° verwandelt es sich in das *Amid* der Formel XV., dünne, gelbe Nadeln (aus A.), F. über 250° (vgl. NÖLTING u. COLLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 260), das seinerseits beim Erhitzen mit einer ziemlich verd. KOH-Lsg. das K-Salz der *Styphninsäure* (Formel XVI.) liefert. Durch Reduktion des Nitrodibrombenzols, F. 82°, mit Sn + HCl entsteht ein *Anilin*, das mit 1 Atom Br das *Tribrombenzol* (Formel XVII.) liefert; monoklin-prismatische, farblose Tafeln, D. 2,658, F. 87,4°; a : b : c = 1,549 : 1 : 1,8516. β = 113° 7′ 30″. Beobachtete Formen: (100) (001) (210) (110) (011) (111) ($\bar{1}$11). Bei Ersatz der Amidgruppe durch 1 Atom Cl entsteht das dem Tribrombzl. in der Krystallform ähnliche *Chlordibrombenzol* (Formel XVIII.), F. 73°, und mit Jod das entsprechende *Jodderivat*, F. 99,8°, ebenfalls farblos. Beim Erhitzen des Dibromanilins in essigsaurer Lsg. mit der ber. Menge Acetylchlorid unter dem Druck von etwa einer Atmosphäre entsteht das entsprechende *Acetylprod.*, farblose, starke, trimetrische-dipyramidale (REPOSSI) Prismen (aus Alkohol), F. 210°; a : b : c = 0,734 : 1 : 0,392; $D.^{16}$ 1,923; beobachtete Formen: (100) (010) (110) (120) (011).

III. Bromierung des p-Chlor-m-nitroanilins, F. 102°. Diese Verb. (Formel XIX.) liefert bei der Bromierung zwei dihalogenierte *Aniline*, die in ihre Acetylverbb. übergeführt und aus A. fraktioniert krystallisiert wurden, neben einem braunen, in A. unl. *Pulver*. a) *Acetylverb.*, $C_6H_2(NO_2)(Br)(Cl)(NHCOCH_3)$, weiße, lange Nadeln, F. 147,4°, die ebenfalls aus dem Chlorbromacetanilid (Formel XX.), F. 137,4°, beim Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. entsteht. Beim Erhitzen der Acetylverb. mit konz. H_2SO_4 auf 120° wird das entsprechende *Anilin*, $C_6H_2(Cl)(Br)\cdot(NO_2)(NH_2)$, monoklin-prismatische (ARTINI, l. c., S. 1031) gelbe Krystalle, D. 1,739, bei 97° sich rötend u. bei 108° schm., erhalten; a : b : c = 2,1321 : 1 : 3,0222; β = 73° 17′; beobachtete Formen: (100) (001) (011) (101) ($\bar{1}$01) (121). Bei Ersatz der Amidgruppe durch H wurde das bisher rein noch nicht erhaltene (vgl. KÖRNER, Gaz. chim. ital. **4**. 380) *Chlorbromnitrobenzol* der Formel XXI., F. 42,4°, gewonnen, das sich ebenfalls bei Ersatz der Amidgruppe des Nitrobromanilins der Formel XXII., F. 151°, durch 1 Atom Cl darstellen läßt. Für das Anilin, F. 108°, ergibt sich danach die Formel XXIII.: b) in den Mutterlaugen neben a) eine *Acetylverbindung* $C_6H_2(Cl)(Br)(NO_2)(NHCOCH_3)$, farblose Blättchen, bezw. (aus konz. Lsgg.) gelbliche Prismen, F. 136—137°, die sich, entacetyliert mit konz. H_2SO_4, in das entsprechende *Anilin*, $C_6H(Cl)(Br)(NO_2)(NH_2)$, F. 99—100°, verwandeln, das bei Ersatz der Amidgruppe durch H ein *Nitrobromchlorbenzol*, F. 74,4°, liefert, dem aus Analogie mit dem Dibromnitroprod., F. 82,4°, die Formel XXIV. zukommt. Das entsprechende Anilin, F. 99—100°, besitzt daher die Formel XXV.

IV. Bromierung des o-Brom-m-nitroanilins, F. 141,5°. Das oben beschriebene Nitroanilin (Formel IV.) gibt dabei ohne sekundäre Prodd. das *Nitroanilin* der Formel VII., F. 114,2°. Bei der Bromierung des m-Nitroanilins tritt das Halogen am leichtesten in die p-Stellung zur Amidgruppe ein, dann in die o-, aber niemals in die m-Stellung. Ist die p-Stellung im m-Nitroanilin schon durch Halogen besetzt, so tritt das weitere Halogen in eine der beiden o-Stellungen; bei besetzter o-Stellung nimmt das eintretende Halogen ausschließlich die p-Stellung ein.

V. Teilweise Bromierung des symm. Dinitroanilins, F. 159°. 30 g dieser Verb. (Formel XXVI.), in 300 g konz. HCl, wurden im Wasserbade mit 26 g

Digitized by Google

Br in HCl erhitzt. Durch fraktionierte Krystallisation des mit viel W. verd. abfiltrierten Nd. erhält man a) das *Dinitrobromanilin*, $C_6H_2(NO_2)_2(Br)NH_2$, goldgelbe Blättchen, F. 181°, wl. in A., l. ohne Veränderung in HNO_3, D. 1,38. Liefert bei 150° mit alkoh. NH_3 im Einschlußrohr das von NORTHON u. ELLIOTT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 327), sowie von NIETZKI u. HAGENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 543) beschriebene *Dinitrophenylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ (Formel XXVII.), granatrote Blättchen (aus Essigsäure oder aus A.), F. 215°. Der Verb., F. 181°, kommt daher die Formel XXVIII. zu, b) das bereits von BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 255) dargestellte *Tribromdinitroanilin* (Formel XXIX.), F. 231°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 465—80. 26/4.) ROTH-Cöthen.

A. Hantzsch und **St. Opolski**, *Über einen violetten aci-Äther des Hexanitrodiphenylamins*. Wie die Pikrinsäure außer den fast farblosen Trinitrophenoläthern noch rote aci-Pikrinsäureester bildet, so konnte man auch für das sich vielfach analog verhaltende Hexanitrodiphenylamin, außer den stabilen, gelblichen, normalen N-Äthern, die B. isomerer, labiler, dunkelfarbiger O-Ester erwarten. Diese Vermutung hat sich bestätigt, indem es den Vff. gelang, das violette Methyl-*aci*-hexanitrodiphenylamin zu isolieren. Für die Nitrodiphenylamine gilt also dasselbe wie für die Nitrophenole; es sind tautomere Stoffe und zugleich Pseudosäuren. Sie bilden zwei isomere Alkylderivate, schwach gelbe, stabile N-Äther von der Konstitution der schwach gelben H-Verb. und dunkelfarbige (violette), labile O-Ester von der Konstitution der dunkelfarbigen Alkalisalze (chinoide *aci*-Nitroderivate):

Hexanitrodiphenylamin	*aci*-Salze
$(NO_2)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2$	$(NO_2)_2C_6H_2 \cdot N : C_6H_2(NO_2)_2 : NO \cdot OMe$
Stickstoffäther	Sauerstoffester
$(NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2$	$(NO_2)_2C_6H_2 \cdot N : C_6H_2(NO_2)_2 : \overset{\cdot\cdot}{N}O \cdot OCH_3$
Gelbliche Nitrokörper	Violette *aci*-Nitrokörper.

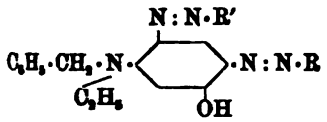
Es bleibt unentschieden, ob der aci-Ester ein o- oder p-Derivat ist. Vom Hexanitrodiphenylamin ließ sich feststellen (ALEKSANDROFF), daß es eine rote und eine violette Salzreihe bildet.

Das Ag-Salz des *Hexanitrodiphenylamins*, $Ag \cdot C_{12}H_4O_{12}N_7$, erhält man durch Einw. von Ag_2O auf die S. in Aceton; violette Krystalle aus Aceton durch absol. Ä.; färbt sich bei 190° dunkler, zers. sich über 200°; sll. in Aceton (violett); wl. in W., A., Ä. — *Acetylhexanitrodiphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot N(C_2H_3O)C_6H_2(NO_2)_2$, durch Einw. von Acetylchlorid auf das Ag-Salz in Bzl.; hellgelbe Krystalle aus Aceton durch Lg.; schwärzt sich bei 200°; F. 240° unter Zers.; durch Alkalien leicht verseifbar. — Die *N-Alkylhexanitrodiphenylamine*, $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot NR \cdot C_6H_2(NO_2)_2$, nach MULDER aus N-Alkyldinitrodiphenylaminen dargestellt, sind gelb. Die *Äthylverb.* ist etwas heller; F. 201—202° (nach MULDER farblos; F. 198—200°). Auch hält sich die rein gelbe Farbe beliebig lange und wird nicht dunkel an der Luft, wie MULDER angibt. Die N-Alkylverbb. sind gegen verd. NaOH beständig zum Unterschied von Hexanitrodiphenylamin, das sofort rot wird. Der *N-Methyläther* zers. sich bei 237°. Starke Alkalien verseifen rasch. — *Methyl-aci-hexanitrodiphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot N : C_6H_2(NO_2)_2 : NO \cdot OCH_3$, erhält man durch Einw. von CH_3J auf das trockene, fein gepulverte Ag-Salz unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit. Undurchsichtige, fast schwarz erscheinende Krystalle aus Bzl. durch Hexan; F. (bei raschem Erhitzen) 140—141° unter Zers.; unl. in Lg., Hexan, A.; swl. in Ä.; ll. in Bzl.; sll. in Aceton. Im Gegensatz zu letzterer Lsg. ist die dunkelviolette Bzl.-Lsg. haltbar; durch hinzugefügte Spuren alkoh. HCl erfolgt sofort Verseifung. Die Lsg. wird dabei rot, dann gelb und scheidet gelbe Krystalle von Hexanitrodiphenylamin aus.

Digitized by Google

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1745—49. 23/5. [5/5.] Genf. Lab. [begonnen im Chem. Lab. Leipzig].) Jost.

Carl Bülow und **Theodor Sproesser**, *Über primäre Disazokombinationen des Benzyläthyl-m-aminophenols.* Das kürzlich von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 487; C. 1908. I. 1050) ausführlich beschriebene Benzyläthyl-m-aminophenol verbindet sich in salzsaurer Lsg. mit einem Mol. Diazoniumchlorid zu einem einheitlichen Monoazofarbstoff, in welchem die Azogruppe zum Benzyläthylaminrest in p-, zum OH in o-Stellung sich befindet. Löst man die Kombination in A. und fügt die genügende Menge Alkalilauge hinzu, so wirkt nun, bei weiterer Zusammenlegung mit einer äquivalenten Menge Diazoniumchlorid, die OH-Gruppe platzanweisend. Es entstehen primäre Disazofarbstoffe von nebenstehender Form. Die Versuchsanordnung gestattet, R und R' entweder gleich oder verschieden zu machen; in letzterem Falle kann man durch Variation der Reihenfolge zu zwei stellungsisomeren Kombinationen gelangen. — Die untersuchten primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften von ihren Ausgangsmaterialien, den Monoazoverbb., nur durch eine etwas vertiefte Nuance, vor allem in der kons. H_2SO_4-Lsg., und ihre Schwerlöslichkeit in A. Die sulfurierten Kombinationen sind unbrauchbare Wollfarbstoffe.



Das *4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol*, $C_{21}H_{21}ON_3$, wird aus Benzyläthylamino-m-phenol in verd. HCl durch eine salzsaure Diazoniumchloridlsg. bei höchstens 5° erhalten; weinrote, flache, federförmige Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer aus A., F. 117°; mit orangegelber Farbe l. in Bzl., Chlf., Eg., Lg. und CS_2, unl. in W., Alkalien und Essigsäure; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HCl, nicht mit Essigsäure rot; die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist rotorangefarben. — *4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol*, $C_{22}H_{23}ON_3$, aus dem Phenol u. p-Toluoldiazoniumchlorid; orangerote Krystalle aus A., F. 110°; l. in A., Bzl., Chlf., Lg., Eg. u. CS_2. Die Lsgg. sind orangefarben; die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist etwas röter. — *4,1-Naphthylaminazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol*, $C_{25}H_{23}ON_3$. Um bei der Darst. der α-Naphthalindiazoniumchloridlsg. Nebenrkk. zu vermeiden, die durch die schwach alkal. Lsg. der Nitritlsg. bedingt sind, löst man α-Naphthylamin in verd. HCl, kühlt die filtrierte Lsg. unter Rühren ab, fügt zu der Lsg., welche das HCl-Salz in feiner Verteilung enthält, weitere HCl und Eis und dann eine abgekühlte 20%ige Lsg. von etwas mehr als der berechneten Menge $NaNO_2$ hinzu, die sehr vorsichtig mit eiskalter, verd. HCl schwach, aber deutlich angesäuert worden ist. Gibt man diese Lsg. zu einer salzsauren Lsg. des Phenols, so erhält man obigen Monoazokörper; schwarzgrüne Krystalle aus A., F. 110°; sublimiert beim Erhitzen; mit orangeroter Farbe, l. in Bzl., Chlf., Lg., CS_2, mit violetter Farbe in kons. H_2SO_4; die alkoh. Lsg. färbt sich mit Mineralsäuren rhodaminrot. — *4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-äthyloxybenzol*, $C_{23}H_{25}ON_3$, aus dem entsprechenden Aminophenoläther in HCl und Benzoldiazoniumchloridlsg. Orangerote Blätter aus A., F. 103,5°; unl. in W. und Alkalien, wl. in A. und Lg., ll. mit Orangefarbe in Bzl., Chlf., CS_2, l. in Eg. mit roter Farbe. Die gleiche Färbung nimmt die alkoh. Lsg. auf Zusatz von Mineralsäuren an. — *Na-Salz des 4-Sulfanilsäureazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzols*, $Na \cdot C_{21}H_{20}O_4N_3S + 2H_2O$. Man kombiniert das Phenol in saurer Lsg. mit diazotierter Sulfanilsäure und nimmt den Farbstoff mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. auf. Das so erhaltene Na-Salz krystallisiert aus A. in bronzeglänzenden Blättchen, schm. unter teilweiser Verkohlung bei 258—268°. — Aus dem Na-Salz erhält man die entsprechende freie *Sulfosäure*, $C_{21}H_{21}O_4N_3S$, durch

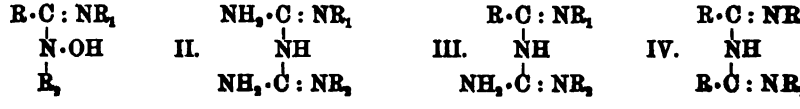
Digitized by Google

HCl in wss. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat; weinrote Krystalle; schm., unscharf, bei ca. 230°; swl. in W., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., CS_2, wl. in Aceton; ll. in Eg.

Darst. primärer Disazofarbstoffe. *4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazoamilin (6)*, $C_{27}H_{25}ON_5$. Man löst 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol in sd. A., fügt nach dem Abkühlen auf 5° 10%ige KOH-Lsg. und dann eine salzsaure Benzoldiazoniumchloridlsg. hinzu. Der Disazofarbstoff wird aus A. in Ggw. von wenig Essigsäure in grünschwarzen, octaedrischen Krystallen erhalten, schm. bei 129°; löst sich in A., Bzl., Chlf., Lg. und CS_2 orangefarben; unl. in W., verd. Alkalien u. Essigsäure; l. in kons. H_2SO_4 mit chromgrüner Farbe. — *4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazo-p-toluidin (6)*, $C_{28}H_{29}ON_5$, entsprechend der vorigen Verb. aus 4-p-Toluidinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol u. p-Toluoldiazoniumchloridlsg. erhalten. Tiefgrüne Prismen aus Eg., F. 154°; unl. in Essigsäure und W., orangefarben l. in Bzl., Chlf., Lg., CS_2, blutrot in H_2SO_4. — *4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzolazo-p-toluidin (6)*, $C_{28}H_{27}ON_5$; analog der vorigen Verb. aus 4-Anilinazo-1-benzyläthylamino-3-oxybenzol und p-Toluoldiazoniumchloridlsg. Grüne, in durchfallendem Licht granatrote Krystalle aus absol. A., F. 116°; unl. in W., Alkalien, Essigsäure u. verd. Mineralsäuren; l. in A., Bzl., Chlf., CS_2 u. kons. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1684—92. 23/5. [23/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

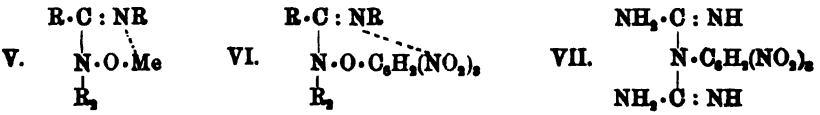
E. Léger, *Über das Trichlorphenol OH (1), Cl (2,4,6) und seine Umwandlung in chlorierte Chinone.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 578—82. 20/5. — C. **1908**. I. 1776.) DÜSTERBEHN.

H. Ley, *Über auffällige Fluorescenzerscheinungen bei Pikrylverbindungen.* Analog dem 1,2-Diphenyl-3-benzyloxyamidin, welches durch Einführung eines Pikrylrestes äußerst starkes Fluorescenzvermögen erlangt, bilden auch andere Imidbasen, die zu den Oxyamidinen (I.) in gewisser Beziehung stehen, lebhaft fluorescierende Pikrylverbb. Es sind dieses die Biguanidine (II.), die Derivate des Guanylformamidids III. und, unter Umständen, des Biformamidids IV. Da diese basischen Verbb. mit



gewissen Schwermetallen als innere Metallkomplexsalze aufzufassende, abnorm farbige Salze erzeugen, so könnten in den Pikrylverbb. diesen Metallsalzen vergleichbare Verbb. vorliegen (vgl. V. und VI.).

Zur Charakteristik der auffälligen *Fluorescenz bei Nitrokörpern* hat Vf. den Oxyamidinpikryläther, das freie Oxyamidin und das Pikrylchlorid in bezug auf ihr Absorptionsspektrum verglichen (wegen des nahen Zusammenhangs zwischen Fluorescenz und selektiver Absorption). Die Ergebnisse der Unterss., bei denen für das Sichtbare wie für Ultraviolett 0,0001-n. Lsgg. in Chlf. zur Anwendung kamen, sind nach BALY u. DESCH in einer Fig. als Kurven wiedergegeben. Pikrylchlorid besitzt nur kontinuierliche Absorption, Oxyamidin zeigt schwache Andeutung eines Bandes, während der Pikryläther durch zwei Bänder charakterisiert ist. Daß allein der Benzolkern der Pikrylgruppe Träger der Fluorescenz ist, beweist das nur einen einzigen Kern enthaltende Pikrylbiguanid (VII.). Von ausschlaggebender Bedeutung



Digitized by Google

für das Zustandekommen sichtbarer Fluorescenz sind die „auxofloren" Gruppen $(NH_2)'$, bezw. $(NH)''$. — Auch beim Pikryloxyamidin ist die Fluorescenz vom Lösungsmittel abhängig; von stärkster bis zu schwächster grüner Fluorescenz bilden die Solvenzien folgende Reihe: 1. Essigester; 2. Chlf.; 3. Bzl., CCl_4, Aceton, CS_2; 4. Amylalkohol; 5. A.; 6. Methylalkohol. Die häufig beobachtete Zunahme der Fluorescenzstärke bei den Alkoholen mit wachsendem Molekulargewicht zeigt sich auch hier.

Das Experimentelle wurde teilweise gemeinschaftlich mit **F. Müller** und **P. Krafft** bearbeitet. — Versetzt man die grün fluorescierende Lsg. von *Pikryl-1,2-diphenyl-3-benzyloxyamidin* in Chlf. mit Lg., so scheiden sich leuchtend gelbe, verfilzte Nadeln ab; F. ca. 110°. Das gleiche Prod., dessen Zus. $(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{12}CHCl_3$ oder $(C_{26}H_{19}O_7N_5)_{14}CHCl_3$ ist, erhält man auch durch Verdunstenlassen der Chlf.-Lsg. Selbst bei mehrwöchigem Stehen über H_2SO_4 entweicht das Chlf. nicht vollständig; beim Kochen der gelben Substanz mit A. wird der ursprüngliche, orangefarbige Ester zurückgebildet. — Das braunrote Pikrylsuccinimid liefert gleichfalls eine gelbe Form (Pohl). — Zum Vergleich der Fluorescenz in den verschiedenen Lösungsmitteln diente der Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4473; C. **1908**. I. 1. beschriebene App.; die Absorption im sichtbaren Teil wurde in subjektiver Weise mit Hilfe eines Krüssschen Spektroskops ausgeführt. Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen zusammengestellt. — Durch Erwärmen molekularer Mengen Phenylbiguanidchlorhydrat, Natriumäthylat und Pikrylchlorid in A. erhält man *Pikrylphenylbiguanid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot C(:NH) \cdot NH_2$; bronzeglänzende, braunrote Krystalle; F. 205°; verhältnismäßig ll. in Aceton; weniger in A. und Essigester; unl. in Chlf.; die rotgelben Lagg., besonders die in Aceton, fluorescieren gelbgrün. — *β-Diphenylbiguanid*, wie auch *Biguanid* geben ebenfalls fluorescierende Pikrylverbb.; Anhäufung von Phenylgruppen im Mol. dieser Verbb. verschiebt die Farbe des Fluorescenzlichtes von rein grün (Pikrylbiguanid) bis gelb, resp. grüngelb (Pikryldiphenylbiguanid). — Das aus 2,4,5-Triphenylguanylamidid u. Pikrylchlorid in A. erhaltene *Pikryl-2,4,5-triphenylguanylamidid*, $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet metallisch glänzende, rote Nadeln; F. 182°; ll. in Aceton; weniger in A. u. Essigester; die roten Lagg. fluorescieren intensiv gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1637—44. 23/5. [25/4.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

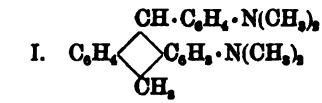
H. Cousin, *Einwirkung von Chlor auf Dithymol. Chlorderivate des Dithymols.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 465—69. 16/5.; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 582—85. 20/5. — C. **1908**. I. 1696.) Düsterbehn.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Über die Darstellung von Dithymol; Einwirkung von Brom auf diese Verbindung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 586—90. 20/5. — C. **1908**. I. 1388.) Düsterbehn.

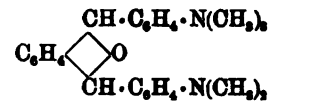
A. Guyot und **P. Pignet**, *Beitrag zur Kenntnis der Aminoderivate des o-Dibenzoylbenzols.* Durch Kondensation von Dimethylanilin mit Dimethylaminobenzylbenzoesäurechlorid in Ggw. von $AlCl_3$ entsteht in einer Ausbeute von 60—70% *Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, blaßgelbe Nadeln, F. 133°, sd. im Vakuum unzers., reagiert mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid nicht. Wird durch HNO_3 in Eg.-Lsg. in der Kälte in ein *Trinitroderivat*, $C_{34}H_{33}O_7N_5$, gelbe Prismen, F. 174°, verwandelt, durch Na-Amalgam zu *Tetramethyldiamino-o-benzhydrylbenzylbenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, farblose, stark lichtbrechende, an der Luft sich rasch bräunende Prismen, F. unscharf 98°, reduziert. Letzterer Körper geht unter der Einw. von Zn und HCl in *Tetramethyldiamino-o-dibenzyl-*

Digitized by Google

bensol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, weiße Nadeln, F. 90°, über. In Berührung mit k., kons. H_2SO_4 bildet das Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzylbenzol unter Verlust von 1 Mol. W. *Tetramethyldiamino-2,13-phenyl-9-dihydroanthracen*, $C_{24}H_{26}N_2$ (I.), weiße Nadeln, F. 168°, welches durch Chloranil in Benzollsg. zu *Tetramethyldiamino-2,13-phenyl-9-anthracen*, $C_{24}H_{24}N_2$, gelbe Nadeln, F. 184°, l. in den meisten Lösungsmitteln mit schöner, grüner Fluorescenz, oxydiert wird.



I.



II.

Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol liefert bei der Oxydation mittels Chloranil in Benzollsg. *Tetramethyldiamino-o-dibenzoylbenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, blaßgelbe Prismen, F. 207°, l. in kons. H_2SO_4 mit intensiv fuchsinroter Farbe. *Monophenylhydrason*, $C_{30}H_{30}N_4O$, gelbe Krystalle, F. 194°. *Dioxim*, $C_{24}H_{26}O_2N_4$, farblose Krystalle, F. 230° unter Zers. *Phthalasin*, $C_{24}H_{24}N_4$, kanariengelbe Prismen, F. 281°, l. in Eg. mit blutroter Farbe. Durch Einw. alkal. Reduktionsmittel wird das Tetramethyldiaminodibenzoylbenzol in *Tetramethyldiamino-o-dibenzhydrylbenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, weiße Krystalle, F. 124°, verwandelt, welches seinerseits durch $POCl_3$ unter Abspaltung von 1 Mol. W. in *Tetramethyldiaminodiphenyl-α,α'-benzo-β,β'-dihydro-α,α'-furfuran* (II.), F. 145°, übergeführt wird.

Ersetzt man in der eingangs erwähnten Kondensation das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so gelangt man zu folgenden Verbb. *Diäthyldimethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, weiße Nadeln, F. 104°. *Trinitroderivat*, $C_{36}H_{37}O_7N_5$, F. 125°. *Diäthyldimethyldiamino-o-benzhydrylbenzylbenzol*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, farblose, stark lichtbrechende Krystalle, F. 73°. *Diäthyldimethyldiaminodibenzylbenzol*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, F. 57°. *Dihydroanthracenderivat*, $C_{36}H_{50}N_2$, F. 113°. *Anthracenderivat*, $C_{36}H_{38}N_2$, F. 132°. *Diäthyldimethyldiamino-o-dibenzoylbenzol*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, F. 110°. *Phthalasin*, $C_{36}H_{34}N_4$, F. 189°. *Phenylhydrason*, $C_{36}H_{34}ON_4$, F. 170°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 984—87. [11/5.*].)

DÜSTERBEHN.

H. A. Sirks, *Studien über die sechs Dinitrobenzoesäuren*. Es wurden die sechs isomeren *Dinitrotoluole*, sowie die entsprechenden *Dinitrobenzoesäuren* und deren Äthylester nach in der Hauptsache bekannten Methoden dargestellt, und von diesen Verbb. eine Reihe physikalischer Konstanten ermittelt; insbesondere wurden von den sechs isomeren Dinitrobenzoesäuren elektrische Leitfähigkeit u. Esterifikationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und diese Zahlen einer vergleichenden Betrachtung unterzogen. Die wichtigsten Resultate der Arbeit sind in beifolgender Tabelle mitgeteilt, wogegen bezüglich der Darstellungsmethoden der

Dinitrotoluol	3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.	58,3°	92,6°	59,3°	50,2°	65,2°	70,1°
D.[111]	1,2594	1,2772	1,2625	1,2820	1,2833	1,2860

Dinitrobenzoesäureäthylester	3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.	71,0°	92,9°	88,4°	68,8°	74,7°	40,2°
D.[111]	1,2791	1,2935	1,2825	1,2859	1,2923	1,2858

Digitized by Google

Dinitrobenzoesäure	3,4	3,5	2,3	2,5	2,6	2,4
E.	163,3°	206,8°	204,1°	179,0°	206,4°	180,9°
μ_{25} in $^1/_{300}$-n. wss. Lsg.	161,5	162,5	293	321	355,5	335,5
μ_{40}	194,5	196	345,5	372	419	388
μ_{25} in $^1/_{300}$-n. alkoh. Lsg.	1,1	1,15	1,75	2,25	2,7	2,9
K_{25}	0,163	0,163	1,44	2,64	8,15	3,85
K_{40}	0,171	0,177	1,38	2,16	7,57	3,20
ε_{25}	0,0086	0,0053	0,0005	0,0003	—	0,0002
ε_{40}	0,033	0,028	0,0025	0,0027	—	0,0017
ε_{60}	0,077	0,060	0,0071	0,0076	—	0,0056

μ = molekulare Leitfähigkeit; ε = Esterifikationskonstante.

Verbb. im einzelnen u. bezüglich der zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse auf das Original verwiesen werden muß. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 207—50. 15/5.) HENLE.

Richard Anschütz und **Paul Walter**, *Über die Amidosäuren der Phenylbernsteinsäure.* Es ist kürzlich (LIEBIGs Ann. **354**. 117; C. **1907**. II. 692) gezeigt worden, daß bei der Anlagerung von NH_3 an *Phenylbernsteinsäureanhydrid* sich das „Amidyl" mit demjenigen Carbonyl verbindet, das in der freien Phenylbernsteinsäure dem schwächeren Carboxyl angehört. Nun ist LÜTTGEN (Inaug.-Diss., Bonn 1899) in seiner Arbeit: „Über die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureester und über die Einwirkung von NH_3 auf Cyanmalonsäureester" zu dem umgekehrten Ergebnis gekommen. Er erhielt aus Phenylbernsteinsäureanhydrid mit NH_3 in geringer Menge eine Amidsäure, deren Konstitution er zweifellos als die einer *α*-Amid-*β*-säure feststellte. Die Vff. haben daher ihre Verss. wiederholt und gefunden, daß in der Tat beide isomeren SS. nebeneinander entstehen, obwohl das Amidyl hauptsächlich an das Carbonyl des schwächeren Carboxyls tritt.

Aus Phenylcyanpropionsäureäthylester mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 wurde *Phenylsuccin-α-amid-β-säureäthylester* von der Konstitution $C_6H_5 \cdot CH(CONH_2)-CH_2 \cdot COOC_2H_5$ dargestellt. Der F. wurde zu 173° gefunden. Dann wurde das Ag-Salz der aus Phenylbernsteinsäureanhydrid durch NH_3-Anlagerung erhaltenen Phenylsuccinamidsäure mit Jodäthyl in den Ester übergeführt. Durch Umkrystallisieren wurde *Phenylbernstein-α-amid-β-säureäthylester* vom F. 173° isoliert. In den Mutterlaugen fand sich als Hauptprod. der Rk. *Phenylbernstein-β-amid-α-säureäthylester* vom F. 148—150°. Dann wurde die Phenylsuccinamidsäure gleicher Herkunft analog mit Jodmethyl verestert. Auch hier konnten beide isomere Ester isoliert werden. — *Phenylbernstein-α-amid-β-säuremethylester*, wl. in Ä., F. 145°. — *Phenylbernstein-β-amid-α-säuremethylester* (das Hauptprod. der Rk.), ll. in Ä., F. 119°. (LIEBIGs Ann. **361**. 73—78. 22/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

O. Kühling, *Über Phenacyldialursäure, -tartronursäure und -isohydantoinsäure.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3003; C. **1905**. II. 1240) gezeigt hat, geht die *Phenacyldialursäure* (I.) bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN in eine *Verb.* $C_{11}H_{10}O_4N_2$ über, in der nach der früheren Annahme die *Phenacylallanturs̈äure* (II.) vorliegen konnte. Die Unters. des Entstehungsvorganges dieser Verb. hat nun ergeben, daß sie nicht der früher angenommenen Formel, sondern der zwei H-Atome mehr enthaltenden $C_{11}H_{12}O_4N_2$ entspricht. — Schüttelt man die Phenacyldialursäure, welche sich zwar, wie früher angegeben, in verd. kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unverändert l., aber bei längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lsg. zers. wird, mit $^1/_{10}$-n. Sodalsg. unter schwachem Erwärmen,

Digitized by Google

so scheidet sich beim Ansäuren der Lsg. ein Nd. aus, der nach dem Waschen mit Aceton und Ä. analysenrein ist. Er erweist sich als die *Phenacyltartronursäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, und zeigt beim Erhitzen annähernd das Verhalten des mittels Alkalien und Benzoylchlorid gewonnenen, nicht getrockneten Reaktionsprod. Erst aus dieser Säure entsteht der früher als Phenacylallantursäure bezeichnete Körper beim Kochen ihrer Lsgg. in W. oder zweckmäßiger in Aceton. Dieser Verb. $C_{11}H_{12}O_4N_2$, die sich aus der Phenacyltartronursäure durch CO_2 Abspaltung bildet, kommt die Zus. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ zu; sie wird als *Phenacylisohydantoinsäure* bezeichnet.

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH$ / $CO-NH-CO$ II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot NH$ / $CO-NH$ > CO

Phenacyldialursäure (I.). Krystallisiert mit 1 Mol. W., das bei 100° entweicht; gibt in alkoh. Lsg. mit alkoh. Na-Äthylat im Gegensatz zu der Phenacyltartronursäure u. -isohydantoinsäure sofort einen weißen, amorphen Nd. Liefert bei längerem Erhitzen mit Sodalsg. unter NH_3-Abspaltung einen wl., blauvioletten Farbstoff. Wird durch Ätzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur zerstört. Geht beim 4 bis 5-stünd. Kochen seiner wss. Lsg. in ein Prod. über, das beim Umkrystallisieren aus Aceton die Phenacylisohydantoinsäure gibt. Bei längerem Kochen entsteht in geringer Menge ein Farbstoff, der auch beim Erhitzen der S. mit W. im Rohr auf 150° erhalten wird. — $Ag_2 \cdot C_{11}H_8O_5N_2$. Gelatinös. — Die bereits früher beschriebene *Acetylverb.* wird zweckmäßig aus der Säure durch Acetanhydrid in Ggw. einiger Tropfen kons. H_2SO_4 dargestellt; im F. liegt bei 236—237°; die frühere, um 10° niedrigere Angabe ist zu berichtigen. — *Phenacyltartronursäure.* Nadeln; schmilzt bei 144—145° unter Gasentw., wird dann wieder halbfest und zers. sich schließlich bei 159—160°, wl. in k. W., A. und Aceton, reichlicher in der Wärme, unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3-Lsg.; zers. sich leicht beim Vers., sie umzukrystallisieren. — $Pb(C_{12}H_{11}O_6N_2)_2$. Nadelförmige Prismen. — $Ag \cdot C_{12}H_{11}O_6N_2$. Gelatinöser Nd. — $Na_2 \cdot C_{12}H_{10}O_6N_2$, aus der S. in A. durch die 3-fach molekulare Menge von Na-Äthylatlsg. Flockiger Nd. — *Phenacylisohydantoinsäure.* Blättchen aus Aceton, schm. bei 161—162° unter Gasentw., zll. in sd. W., swl. in k. A.; fast unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf., wl. in Aceton, l. in wss. Alkalien; wird aus alkoh. Lsg. durch Na-Äthylatlsg. nicht gefällt; wird von Acetanhydrid auch in Ggw. von kons. H_2SO_4 nicht vollständig gelöst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1658—64. 23/5. [6/5.] Berlin. Techn. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Houben und **Hans R. Arnold**, *Über Chlormethylsulfat.* II. Mitteilung. *Einwirkung auf Aminogruppen.* Das aus Chlordimethyläther und SO_3 darstellbare *Chlordimethylsulfat*, $CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4306; C. **1908**. I. 17), sollte an Stelle des in freier Form nicht erhältlichen Methylenchlorhydrins, $HO \cdot CH_2 \cdot Cl$, zur Einführung von Chlormethylgruppen in organische Verbb. Verwendung finden; Vff. haben deshalb sein *Verhalten gegen Aminosäuren und Amine* untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß die Chlormethylgruppe in den Ammoniakrest eintritt und *methylschwefelsaure Salze monochlormethylierter Amine* entstehen: $R \cdot NH_2 + CH_2Cl \cdot SO_4 \cdot CH_3 = R \cdot NH \cdot CH_2Cl, HSO_4 \cdot CH_3$.

Die aus diesen Salzen durch Zerlegung mit Alkalien zu gewinnenden freien Basen sind jedoch sehr leicht veränderlich, indem sie entweder sogleich HCl verlieren unter B. von (*polymeren*) *Methylenbasen*, $(R \cdot N : CH_2)_x$, oder sich mit einem zweiten Mol. Amin zu *alkylierten Methylendiaminen*, $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$, umsetzen. Das Chlormethylsulfat wirkt demnach im wesentlichen wie freier Formaldehyd, bezw. Methylal, Trioxymethylen und ähnliche Formaldehydderivate, die man an-

Digitized by Google

wendet, wenn die Ggw. von W. im reagierenden Gemisch vermieden werden soll, hat aber vor den letztgenannten Verbb. den Vorteil größerer Reaktivität und höheren Kp.; dazu kommt noch, daß die Prodd. sich häufig in Form von unl. Salzen ausscheiden und so weiterer unerwünschter Veränderung entzogen werden.

Leitet man in eine stark gekühlte absol.-äth. Lsg. des Chlordimethylsulfats trockenes NH_3-*Gas* ein, so scheidet sich ein aus *Hexamethylentetramin*, *Methylaminchlorhydrat* und Ammoniumsulfat bestehender Nd. aus. — Mit *Anthranilsäure* bildet sich in k. Ä. ein weißer Nd., der vermutlich das *methylschwefelsaure Salz der N-Chlormethylanthranilsäure* ist, aber leicht HCl verliert und in das Salz der *Methylenanthranilsäure* übergeht. Letztere stellt man am besten durch Zufügen von Chlordimethylsulfat zu einer Eg.-Lsg. der Anthranilsäure und 20 Minuten langes Erwärmen dar; hierbei entsteht ein gelber Nd., dessen Menge sich noch vermehrt, wenn man die obere hellgelbe Schicht des Reaktionsgemisches mit absol. Ä. vermischt. Der Nd. wird aus seiner orangeroten Lsg. in verd. HCl durch Na-Acetat wieder gefällt, getrocknet und dann mittels Ä. von etwa beigemengter Anthranilsäure befreit. Goldgelbes Pulver aus wenig k. Pyridin + Ä.; färbt sich bei 190° dunkel und geht bei 210° in eine rotbraune Fl. über; wl. in Alkoholen, fast unl. in Ä., Lg., Bzl.; l. in Basen und SS. Die wahrscheinlich sehr hochmolekulare *polymere Methylenanthranilsäure*, $(CH_2 : N \cdot C_6H_3 \cdot COOH)_X$, bildet ein hellgrünes, flockiges Cu-, ein weißgrünes Ferro- und ein dunkelbraunes Ferrisalz, die sämtlich in W. unl. sind. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. oder besser beim Überleiten des Gases über die fein verteilte feste Substanz entsteht ein gelbes, leicht Chlorwasserstoff abspaltendes Prod., von welchem noch fraglich ist, ob in ihm eine *polymere Chlormethylanthranilsäure* oder aber das Chlorhydrat der Methylenverb. vorliegt. — Zur Umwandlung in *ω-Cyanmethylanthranilsäure* nimmt man die frisch bereitete Methylenanthranilsäure in verd. HCl auf und fügt K-Cyanid hinzu; das bei 181° schm. Prod. erwies sich identisch mit dem aus Anthranilsäure, Formaldehyd und KCN dargestellten (MEHNER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **63**. 243; C. **1901**. I. 1319. — ERDMANN, Journ. f. prakt. Ch. [2] **63**. 387; C. **1901**. II. 348. — LEONHARDT & Co., DRP. 117924; C. **1901**. I. 486). — Die Ausbeute an *polymerer p-Methylenaminobenzoesäure*, $(C_9H_7O_2N)_X$, aus p-Aminobenzoesäure u. Chlordimethylsulfat in Eg. betrug 64%; die ebenfalls amorphe S. färbt sich bei 220° dunkel und ist bei 250° völlig zers.; HCl absorbiert sie unter B. einer braunen, an der Luft zerfließenden Substanz. — Die *p-Cyanmethylaminobenzoesäure*, $C_9H_8O_2N_2$, stellten Vff. aus p-Aminobenzoesäure, Formaldehyd u. Blausäure, wie auch aus p-Methylenaminobenzoesäure + HCN dar; in ersterem Fall traten als Nebenprod. bei 225° schm. Nadeln auf, in letzterem war die Ausbeute sehr gering. Die S. $CN \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ scheidet sich aus Aceton als Krystallpulver aus, das sich bei 170° bräunt und bei 177° unter Zers. schm. — Die Ausbeute an reiner, aus m-Aminobenzoesäure und $CH_2 \cdot SO_4 \cdot CH_2Cl$ in Eg. gewonnener *polymerer m-Methylenaminobenzoesäure* betrug nur 40%; gelbbraunes Pulver aus Pyridin + Ä.; färbt sich gegen 240° dunkel und zers. sich bei 260°; l. in SS. und Basen; wl. in W., Formaldehydlsg., h. Alkoholen; Lsg. in kons. HCl dunkelgelb; beim Überleiten von HCl-Gas über die feste S. bildet sich ein unbeständiges, zerfließliches, rotbraunes Prod. — Die *m-Cyanmethylaminobenzoesäure* wurde aus m-Aminobenzoesäure, Formaldehyd und Blausäure mit guter, aus der polymeren Methylenverb. und HCN mit nur kleiner Ausbeute gewonnen; schwach gelbbraune Blättchen aus 30%ig. A.; F. 193°; l. in h. W., A., Bzl., Aceton. — Durch Kochen von N-Methylanthranilsäure mit Chlordimethylsulfat in Eg. erhält man unter Entw. von HCl ein vermutlich die *Methylen-bis-N-methylanthranilsäure*, $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COOH]_2$, darstellendes amorphes, in SS., Basen, A., Chlf. und w. Aceton l. Prod. — Auch die aus Chlordimethylsulfat und Anthranilsäuremethylester in Eg. erhaltene Verb. war

Digitized by Google

nur schlecht charakterisiert; sie läßt sich aus Pyridin durch Ä. als gelbes Pulver fällen, bräunt sich bei 118° und zers. sich bei 130—143°; vermutlich stellt sie in der Hauptsache den *polymeren Methylenanthranilsäureester* dar, denn die Reduktion mit Zink und Salzsäure lieferte neben kleinen Mengen *N-Methylanthranilsäure* vorwiegend polymere Methylenanthranilsäure.

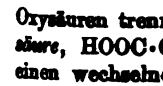
Das aus *Chlormethyldiäthylamin*, $Cl \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, bestehende primäre Prod. der Rk. zwischen Chlordimethylsulfat und *Diäthylamin* läßt sich nur schwer und auch nur in geringer Quantität als Platinsalz isolieren; dunkelorangerote, gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche und stets etwas nach Formaldehyd riechende Nadeln, die sich beim Umlösen aus selbst völlig absol. A. partiell in Diäthylaminplatinchlorid verwandeln. — Das *Tetraäthylmethylendiamin*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, ist dagegen leicht zu erhalten, wenn man eine äth. Diäthylaminlsg. mit Chlordimethylsulfat versetzt; die freie, bei 168° sd. Base besitzt einen unerträglichen Geruch; das Chlorhydrat (Nadeln) zerfließt sofort an der Luft; das Pt-Salz (gelbe Blättchen) ist aus A. umkrystallisierbar, zers. sich aber in Berührung mit h. W. oder SS. sofort in Formaldehyd und Diäthylamin. — Anilin schied aus einer äth. Chlordimethylsulfatlsg. das Sulfat des *N,N'-Diphenylmethylendiamins*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, ab; gelbliche, verfilzte Nadeln aus A., F. 222—225° unter Zers. Durch Zerlegen dieses Salzes mit alkoh.-wss. KOH erhält man, neben geringen Mengen *Anhydroformaldehydanilin* vom F. 139°, die in A. und Ä. l., sich in ersterem Solvens aber beim Erwärmen zers. freie Base; dieselbe siedet bei 208—209° unter Zers. und zerfällt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in Formaldehyd und Anilin. — Beim Zufügen von Chlordimethylsulfat zu einer äth. *Diphenylaminlsg.* fällt ein weißer, allmählich grün, zuletzt blau werdender Nd. aus; durch Umlösen aus Lg. wird das *Tetraphenylmethylendiamin*, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2$, zwar als farblose Krystallmasse gewonnen, es ist aber äußerst unbeständig und bläut sich nach kurzer Zeit wieder; F. 82—85°; l. in A., Chlf., Ä., Bzl.; wird aus der Lsg. in konz. SS. durch W. unzers. gefällt, spaltet sich aber beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in $NH(C_6H_5)_2$ + CH_2O; mit salpetriger S. entsteht ein dunkelgrünes Öl. — *Diäthyldiphenylmethylendiamin*, $CH_2[N(C_6H_5)(C_2H_5)]_2$, aus *N-Äthylanilin* und $Cl \cdot CH_2 \cdot SO_4 \cdot CH_3$, in Ä. zu 80% erhalten; mkr. Blättchen aus Aceton; F. 145°; ll. in A., swl. in Ä., W.; durch Kochen mit verd. SS. in Äthylanilin und Formaldehyd spaltbar. — Beim Vermischen einer äth. *p-Bromanilin*lsg. mit Chlordimethylsulfat scheidet sich das Sulfat des *Methylen-bis-p-bromanilins*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br, H_2SO_4$, als sich allmählich rötlich färbender körniger Nd. aus; rhombische Tafeln aus A. und Aceton; zerfließt beim Stehen an der Luft. Die freie Base krystallisiert aus Lg. in Blättchen; F. 181° unter Zers.; wl. in W., leichter in A., Ä.; ll. in Bzl., Chlf. — *Methylen-bis-m-bromanilin*, $C_{13}H_{12}N_2Br_2$, aus *m-Bromanilin* und Chlordimethylsulfat; bräunlichweiße Blättchen aus Lg.; F. 135°; l. in Ä., Bzl., Chlf. — Sulfat. Blättchen aus Aceton oder A. — *Methylen-bis-nitro-(2)-toluidin-(1,4)*, $[(CH_3)^1(NO_2)^2C_6H_3 \cdot NH^4]_2CH_2$, aus *o-Nitro-p-toluidin* und $Cl \cdot CH_2 \cdot SO_4 \cdot CH_3$ in Ä.; Ausbeute 80%; braune Nadeln aus Aceton oder besser Eg.; F. 207°; unl. in W., A., Ä. — Sulfat. Gelblichweiße Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1565—80. 23/5. [24/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

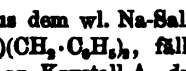
J. Houben u. **Arnold Hahn**, *Über die verschiedenartige Umsetzung von Dicarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbindungen.* Die Veröffentlichung KOMPPAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1039; C. **1908**. I. 1693) über die Einw. von $CH_3 \cdot MgJ$ auf Camphersäureanhydrid (I.) veranlaßt Vff. zur Mitteilung, daß auch sie das *Verhalten von Dicarbonsäureanhydriden gegen Alkylmagnesiumsalze* genauer studiert haben, und zwar besonders im Hinblick auf die noch unerklärten *reduzierenden Wirkungen der Organomagnesiumverbb.*, die sich in weniger ausgeprägter

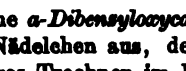
Digitized by Google

Weise bei den Zink- u. Quecksilberalkylen wiederfinden. *Campher-, Phthal-, Naphthal-* u. *Citraconsäureanhydrid* reagierten ziemlich energisch, letzteres sogar explosionsartig, während beim *Bernsteinsäureanhydrid* gewöhnlich erst nach mehreren Monaten die Umsetzung begann. Wurde jedoch das Präparat durch zweimalige Dest. der Bernsteinsäure hergestellt und dann mehrfach aus Chlf. umkrystallisiert, bis es den F. 120° zeigte, so trat die Rk. zwar wesentlich rascher ein, sie wurde aber auch in diesem Falle nur dann einigermaßen vollständig, wenn man das Gemisch nach möglichster Entfernung des Ä. mit sd. Toluol behandelte. Lactone (vgl. BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 735; **38**. 240; **41**. 503; C. **1904**. I. 1078; **1905**. I. 519; **1906**. I. 1183; HOUBEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 489; C. **1904**. I. 804) entstanden hierbei nicht, vielmehr wurden stets beide „Oxo"-Sauerstoffatome durch je 2 Alkyle ersetzt; es hat also die primär entstehende $COOMgJ$-Gruppe ähnlich wie $COOC_2H_5$ mit $R \cdot MgHlg$ weiterreagiert, wie dies nach HOUBEN (Chem.-Ztg. **29**. 667; C. **1905**. II. 765) auch in anderen Fällen möglich ist, sobald die betreffende Verb. sich in Ä. l. — Beim *Camphersäureanhydrid* geht die Rk. leichter und glatter vor sich; in dieses Anhydrid treten aber immer höchstens zwei, manchmal auch nur ein Alkyl ein; bei der von Vffn. bisher am eingehendsten untersuchten *Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid* wurden zwei isomere *Dibenzylcampholide* (II. und III.) gewonnen, die auch zwei verschiedene *Dibenzoyloxycampholsäuren* gaben; wie diese Formeln auf die beiden Lactone zu verteilen sind, wollen Vff. später auf Grund der Rk. zwischen Ortho- u. Allocamphersäuremonoalkylestern mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ entscheiden.

Aus dem wie angegeben gereinigten *Bernsteinsäureanhydrid und Phenylmagnesiumchlorid* wurden, neben einem zähen, gelben Öl, 26% der Theorie an *Tetraphenylbutandiol*, $(C_6H_5)_2(OH)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, erhalten, das aus Aceton in bei 205—206° schm., in A., Ä., Chlf. wl. Nadeln (vergl. auch DILTHEY, LAST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2639; C. **1904**. II. 529) krystallisierte. — Etwa ebenso groß war die Ausbeute an *Tetrabenzylbutandiol*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2(OH)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, aus Bernsteinsäureanhydrid u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$; die öligen Nebenprodd. enthielten wahrscheinlich ungesättigte KW-stoffe u. benzylierte Hydrofurane. Das neue Glykol schied sich aus A. in Nadeln ab, die — ebenso wie das Phenylderivat — sich mit kons. H_2SO_4 rot färbten; F. 129°; wl. in A., Ä., Chlf. — Mit *Äthylmagnesiumbromid* lieferte das Bernsteinsäureanhydrid ein goldgelbes, angenehm riechendes Öl, das ein *Tetraäthylhydrofuran*, $C_{12}H_{24}O$, sein dürfte, aber auch nach wiederholtem Fraktionieren nicht konstant siedete (Kp.$_{11}$ 80—120°). — Das aus *Camphersäureanhydrid* (I.) u. Benzylmagnesiumchlorid erhaltene Gemisch von *a-* u. *b*-Dibenzylcampholid (II. u. III.) ließ sich in Form von Na-Salzen der zugehörigen

I. 

II. 

III. 

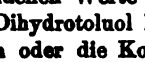
Oxysäuren trennen. Die aus dem wl. Na-Salz abgeschiedene *a-Dibenzyloxycampholsäure*, $HOOC \cdot C_9H_{14} \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, fällt aus A. in Nädelchen aus, den man einen wechselnden Gehalt an Krystall-A. durch vorsichtiges Trocknen im Dampfschrank (wenig über 100° tritt schon partielle Lactonisierung ein) entziehen kann; F. 177—178°; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien; fällt aus Ä., Bzl. und PAe. gelatinös aus; das trockne Pulver ist stark elektrisch. — Ba-Salz, $(C_{24}H_{29}O_3)_2Ba$. Amorph. — Die Umwandlung der *δ*-Oxysäure in das *a-Dibenzylcampholid*, $C_{24}H_{28}O_2$, gelingt am besten durch Kochen mit Acetylchlorid oder Dest. unter vermindertem Druck; prismatische Krystalle aus A.; F. 118°. — Das in W. leichter l. Na-Salz gab beim Ansäuern einen käsigen Nd., der ein Gemisch von *a-* und *b*-Dibenzyloxy-

Digitized by Google

campholsäure, etwas Lacton und Camphersäure war; da die *b*-Säure infolge allzu größer Ähnlichkeit von der Camphersäure nicht zu trennen war, wurde der getrocknete Nd. destilliert, das erhaltene Gemisch von Krystallen und Öl mit Soda gekocht und das Unlösliche aus A. umkrystallisiert. Hierbei schied sich das *b-Dibenzylcampholid* in Nadeln vom F. 114° ab. — In die entsprechende *b-Dibenzyloxycampholsäure* ging das Lacton erst durch 8-stdg. Kochen mit 12—15%ig. alkoh. KOH über: die freie Oxysäure krystallisiert nur schwer, scheidet sich aber bei längerem Stehen der methylalkoh. Lsg. in sternförmig gruppierten Nadeln vom F. 145° ab; beim Behandeln mit Acetylchlorid liefert sie das *b*-Lacton zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1580—88. 23/5. [28/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

C. Harries, *Zur Kenntnis des Dihydrotoluols* (*$\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien*). Vor einigen Jahren haben HARRIES und ATKINSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1171; C. **1902**. I. 1007) bei der Dest. des phosphorsauren 1,3-Diamino-1-methylcyclohexans ein Dihydrotoluol erhalten, als dessen Hauptbestandteil das *$\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien* (s. Formel) angesehen wurde. Nach Unterss. von AUWERS (LIEBIGS Ann. **352**. 258; C. **1907**. I. 1580), BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 878. 1153; C. **1907**. I. 1099. 1178) und EIJKMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2736; **23**. 855) zeigen die refraktometrischen Werte bei KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen eine Exaltation. KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2362; C. **1907**. II. 333) hat nun darauf hingewiesen, daß die von HARRIES u. ATKINSON für die Molekularrefraktion gefundenen Werte sehr genau mit dem theoretisch berechneten übereinstimmen. Das Dihydrotoluol könne daher eine andere Zus. als die des $\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexans haben oder die Konstanten für D. und Brechungsindex seien nicht genau genug ermittelt worden. Diese Einwendungen haben den Vf. veranlaßt das Dihydrotoluol von neuen darzustellen u. die Messungen zu wiederholen. — Der nach dem früher angegebenen Verf. dargestellte KW-stoff von Kp.$_{770}$ 108—112° wurde in drei Fraktionen (Kp. 108—109,5°, 100—110,5°, 111—112°) zerlegt. Der mittlere Anteil, die Hauptmenge, zeigte die Zus. C_7H_{10}. Alle drei Fraktionen lieferten den gleichen Brechungsindex. Es wurde gefunden D.$^{20}_4$ 0,8352; n_D^{20} = 1,47628; daraus Mol.-Refraktion. Gef. 31,72; Ber. 31,43. Es läßt sich also eine Exaltation konstatieren. Der Wert für D. war früher nicht genau genug ermittelt worden. — Die im Vergleich mit den Befunden bei anderen KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen hier nur geringe Exaltation ließ es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß in dem Dihydrotoluol weniger von dem $\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien enthalten sei, als bisher angenommen wurde und ein anderes Isomeres mit nicht konjugierten Bindungen den Hauptbestandteil ausmache. Die Zus. des Dihydrotoluols wurde durch sein Verhalten bei der Bromierung und Ozonisierung festgestellt und gefunden, daß es entsprechend der früheren Annahme zu mindestens 70% aus einem KW-stoff mit konjugierten Doppelbindungen besteht. Die Konstanten für das reine $\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien bedürfen daher einer Korrektur. — Bei der Bromierung des KW-stoffs mit Br in Eg. wird ein hellgelbes Öl erhalten, daß sich beim Stehen dunkel färbt und verharzt. Aus den bei seiner Analyse erhaltenen Werten berechnet sich, unter der Voraussetzung, daß KW-stoffe mit konjugierten Doppelbindungen 2 Atome Br addieren, ein Gehalt von 75% an $\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien. — Bei der Einw. von Ozon auf das Dihydrotoluol in Hexan wird ein gallertiges, nur in Essigester l. Prod. von Ozonidcharakter erhalten. Nach seiner Analyse liegt ein Gemisch von ca. 68% eines Monozonid $C_7H_{10}O_3$ mit ca. 32% eines Diozonids $C_7H_{10}O_6$ vor, von denen ersteres dem $\Delta^{1,3}$-Methylcyclohexadien, das letztere dem Isomeren angehört. Mit dieser Anschauung steht auch das Verhalten des Ozonids beim Erhitzen mit W. in Einklang, indem es mit W. sich nur schwer zersetzen ließ und hierbei



Digitized by Google

größtenteils verharzte, ein Aldehyd (Lävulinaldehyd?), der hierbei aus dem Diazonid hätte entstehen müssen, sich nur in sehr geringer Menge nachweisen ließ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1698—1701. 23/5. [30/4.]. Kiel. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Harries und Ludwig Tank, *Über die Aufspaltung des Cyclopentens zum Halbaldehyd der Glutarsäure, bezw. zum Glutardialdehyd.* Die Beständigkeit der verschiedenen Ringsysteme gegen Ozon kann durch die quantitative Best. der Zersetzungsprodd. ihrer Ozonide durch W. u. die Messung der Geschwindigkeit dieses Zerfalls bestimmt werden. Die Unterss., über die später berichtet werden soll, ergaben ein sehr abweichendes Verhalten von Cyclopenten u. Cyclohexen (HARRIES, NEREssHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2846; C. 1906. II. 1423), obgleich nach der BAEYERschen Spannungstheorie bei diesen KW-stoffen große Übereinstimmung erwartet werden sollte. Das Cyclohexen besitzt größere Verwandtschaft zum Cycloheptan als zum Cyclopenten. Das Cyclopenten gibt ein Ozonid von n. Zus., $C_5H_8O_3$, welches durch W. in Glutardialdehyd, Glutarsäure und hauptsächlich in den Halbaldehyd der Glutarsäure gespalten wird. Von dem Cyclopentenozonid verschieden verhalten sich das Cyclohexenozonid und das Cycloheptenozonid, die ihrerseits in vielen Beziehungen übereinstimmen. Letztere bilden analog zusammengesetzte Ozonide, die wl. sind und sich mit W. schwer spalten. — Die Eigenschaften des Glutardialdehyds zeigen Ähnlichkeit mit denen des Succinaldehyds einerseits und mit denen des Adipinaldehyds andererseits. — Das Hauptprod. der Aufspaltung des Cyclopentans, der Halbaldehyd der Glutarsäure, konnte eingehender untersucht werden, insbesondere bei der optischen Prüfung nach BRÜHL als Aldehydsäure charakterisiert werden.

Das *Cyclopenten* (siehe Formel) wird durch Dest. des Cyclopentanols über P_2O_5 erhalten; $D.^{14}_4$ 0,7754; n_D^{14} = 1,4208. — Dieser KW-stoff gibt bei der Ozonisierung in der 30—40-fachen Menge Hexan das *Cyclopentenozonid*, $C_5H_8O_3$, als farblosen Sirup; ll. in Essigester, Chlf., CCl_4, wl. in Ä., fast unl. in Hexan, PAe. u. A.; zeigt die Ozonidrkk. Das Ozonid wird durch W. unter B. von H_2O_2 zers.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. — Bei 2-stg. Kochen mit W. wurde das Ozonid völlig gespalten; zur Isolierung der Spaltungsprodd. wurden die erhaltenen Lsgg. bei 25—30° unter 11—12 mm Druck eingedampft und das restierende Öl unter 10 mm fraktioniert. Nach wiederholter Fraktionierung wurden 1. ein Öl vom $Kp._{10}$ 70—72°, der Glutardialdehyd, 2. ein Öl vom $Kp._{10}$ 139—140,5°, die Glutaraldehydosäure, und 3. ein Öl vom $Kp._{10}$ 190—195°, die Glutarsäure, erhalten. — Der *monomere Glutardialdehyd*, $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, konnte bisher nicht frei von der glasigen Modifikation gewonnen werden; er ist ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, sd. fast unzers. bei 187—189° unter n. Druck; $Kp._{10}$ 71—72°; hat einen dem Succindialdehyd ähnlichen Geruch. Er geht in Ggw. von Spuren von W. in eine gummiartige, *„glasige"* Modifikation polymerer Natur über, die sich durch Dest. im Vakuum in die dünnflüssige zurückverwandeln läßt. Er reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Kälte und ist mit Wasserdampf flüchtig. Die monomere Form ist in W. ll., die glasige aber nicht; letztere verwandelt sich beim Kochen mit W. in ein unl. Harz. Der Aldehyd scheint sehr leicht der Autoxydation zu unterliegen. Als einziges festes Derivat wurde das *Bisnitrophenylhydrason* erhalten, das sich aber nicht reinigen ließ, da es beim Umkrystallisieren verharzt; F. 79—80°; sll. in Aceton, ll. in Chlf., Essigester, wl. in Bzl., Eg., A., Ä., unl. in Lg. — Halbaldehyd der *Glutarsäure, Pentanal-(5)-säure (1)*, $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Fraktionieren des Rohprod. vom $Kp._{11}$ 130—145° erhalten. Dickes Öl, $Kp._9$ 136—138°; $Kp._{760}$ 240°; ll. in W., A., Ä., Bzl., Eg., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. in der Wärme; wird durch NaOH verharzt; oxydiert sich

Digitized by Google

an der Luft zu Glutarsäure; $D.^{18,5}_4$ 1,1657; $n_D^{18,5}$ = 1,44973. Aus der Mol.-Refr., bezw. Mol.-Dispersion ergibt sich, daß die S. eine Aldehydsäure ist. Aus dem hohen Werte der DE. (23,86) folgt, daß die aldehydischen Eigenschaften überwiegen. — Ag-Sals. Krystallinisch; zers. sich nach kurzer Zeit. — *Oxim*, $C_7H_9O_2N$. Nadeln aus h. W.; F. 110—111°. — *Semicarbason*, $C_8H_{11}O_2N_3$. Prismen aus h. W., F. 165—166°. — *p-Nitrophenylhydrason*, $C_{11}H_{12}O_4N_3$. Goldgelbe Prismen aus h. W., F. 148,5°. — Zur Darst. des *Cycloheptens* (*Suberens*), C_7H_{12} (MARKOWNIKOW, Journ. f. prakt. Ch. [2] **49**. 409), wurde durch Dest. des korksauren Ca zunächst Cycloheptanon gewonnen, dieses durch Na + A. zu Suberol reduziert u. aus dem Alkohol durch Dest. über P_2O_5 der KW-stoff erhalten. — *Cycloheptен*. $D.^{20}_4$ 0,823; n_D^{20} = 1,45301. — Beim Ozonisieren des KW-stoffs in CCl_4 entsteht ein sehr zähflüssiges Ozonid (aus Essigester + PAe.), das die Ozonidrkk. zeigt, u. dessen Analysenwerte zwischen den Formeln $C_7H_{12}O_6$ und $C_7H_{12}O_4$ liegen. In einem Falle wurde ein festes, in Essigester wl. Ozonid gewonnen, dessen Analysenzahlen mit denen der öligen, sirupösen Verb. übereinstimmen. Beide, wahrscheinlich identische Ozonide werden beim Kochen mit W. schwer unter B. von H_2O_2 gespalten. Die Natur der Spaltungsprodd. konnte bisher nicht festgestellt werden. — Bei einer Nachprüfung der Angaben über das *Cyclohexenozonid* hat einer der Vff. (H.) gefunden, daß zwei verschiedene Cyclohexenozonide existieren. Das eine ist fast unl. und schm. bei 115—120°; das zweite, bisher unbekannte, entsteht beim Ozonisieren in Hexan, läßt sich aus A. umkrystallisieren, schm. bei ca. 75° und ist in einigen Lösungsmitteln, wenn auch schwer, löslich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1701—11. 23/5. [30/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. M. Clover, *Die aus verschiedenen, je einem Pflanzenindividuum entstammenden Proben von Manila-Elemiharz erhaltenen Terpene.* Bei der Unters. von *Elemiharz* in Manila wurde beobachtet, daß die Öle, die bei der Dest. der von verschiedenen Händlern stammenden Proben erhalten wurden, verschiedene Zus. zeigten, u. zwar erstreckten sich die Verschiedenheiten sowohl auf die niedrig sd., als auch auf die höher sd. Anteile der Öle. Später wurden zwei frische, angeblich von demselben Baume geerntete Proben Harz untersucht u. gefunden, daß das niedrig sd. Öl der einen Probe aus reinem d-Phellandren, das der anderen aus reinem d-Limonen bestand. Es ist bisher nicht beobachtet worden, daß ein von demselben Pflanzenindividuum stammendes Prod. Verschiedenheiten in der chem. Zus. aufweist. Vf. hat deshalb 21 Proben von *Manila-Elemi* selbst gesammelt u. untersucht. Aus diesen von verschiedenen Individuen von Canarium luzonicum stammenden Proben konnten die Terpene *d-Limonen*, *d-Phellandren*, *Terpinen* u. *Terpinolen* in reinem Zustande isoliert u. in einigen Prodd. die Ggw. eines noch unbekannten Terpens nachgewiesen werden. In den Fällen, wo das Terpenprod. nicht homogen war, konnten gewisse Regelmäßigkeiten ermittelt werden. Aus einzelnen Proben wurden zwei der Konstituenten des hochsiedenden Anteils der Öle in reinem Zustande isoliert. Bei den meisten Proben konnte die Zus. der Gemische ermittelt werden, aus denen die hochsd. Öle bestehen.

Das Öl wurde nicht durch Dest. mit Wasserdampf, sondern durch Dest. im Vakuum gewonnen. Gereinigte Terpene wurden nur aus den bei 10—15 mm Druck bei 125—150° (Ölbadtemperatur) übergehenden Anteilen dargestellt. Bis 200° geht dann die Gesamtmenge der noch vorhandenen Terpene über, aber wenig von den hochsd. Anteilen des Öles. Die letzteren destillieren meist vollkommen zwischen 200 u. 230° über.

Von den aus den 21 Proben gewonnenen *Terpenölen* waren 2 optisch inaktiv, 10 gaben reines *d-Limonen*, während die neun übrigen Terpenöle mehr oder weniger große Mengen von *Phellandren* enthielten. Von den letzteren begannen drei bei

Digitized by Google

bedeutend niedriger Temperatur zu sieden, als Phellandren. Diese drei Öle sind rechtsdrehend. Ihre physikalischen Konstanten deuten darauf hin, daß sie ein noch unbekanntes Terpen der Limonenreihe enthalten. Eines der sechs übrigen, Phellandren enthaltenden Öle war linksdrehend und bestand hauptsächlich aus *l-Limonen*. Die fünf anderen waren rechtsdrehend, wiesen aber, wahrscheinlich infolge der Ggw. kleiner Mengen von l-Limonen, starke Schwankungen im Drehungsvermögen auf. Die Ggw. von l-Limonen kann leicht dadurch nachgewiesen werden, daß man die Probe mit einer kleinen Menge d-Limonen versetzt und sie im Kältegemisch mit Brom in Amylalkohol und Ä. behandelt. Bei Ggw. von l-Limonen scheiden sich bald Krystalle von *Dipententetrabromid* (F. 124—125°, aus A. u. Essigester) aus.

Von besonderem Interesse ist das Terpenöl aus einer Probe. Dieses bestand unmittelbar nach der Isolierung, wie durch Darst. des Tetrabromids nachgewiesen werden konnte, aus nahezu reinem *Terpinolen*, $Kp._{760}$ 173,5—175°, $Kp._{27}$ 80—81°, $D.^{20}_4$ 0,8360, α_D^{20} + 1°7′, n_D^{20} 1,4701. Beim Stehen veränderte sich dieses Öl spontan und hatte sich nach ca. 1 Monat vollkommen in Dipenten, eine kleine Menge Dextrophellandren und ein noch unbekanntes linksdrehendes Terpen umgewandelt. Dieses Terpinolen siedet etwas niedriger, als das von v. BAEYER aus dem Tetrabromid durch Reduktion erhaltene Terpinolen ($Kp._{760}$ 183—185°). Das V. von Terpinolen in einem Naturprod. ist bisher nicht beobachtet worden.

Die *hochsiedenden Öle* bestehen in der Hauptsache aus einem konstant sd. Prod. ($Kp._{25}$ 165—170°). Die durch zweimalige Dest. im Vakuum gereinigten Fraktionen der verschiedenen Proben unterscheiden sich aber wesentlich in ihren sonstigen Eigenschaften. Sie sind mit einer Ausnahme nur schwach optisch aktiv und zwar meist etwas linksdrehend. Eines der Öle ist aber stark rechtsdrehend und unterscheidet sich auch in allen übrigen Eigenschaften von den anderen Ölen. Dieses Öl scheint eine praktisch reine Substanz von der Zus. $C_{15}H_{26}O$ zu sein. (α_D^{20} + 71°6′, $D.^{20}_4$ 0,8677, n_D^{20} 1,4757.) Die anderen hochsd. Öle stehen in naher Beziehung zueinander und scheinen ein Gemisch zweier Substanzen in wechselnden Proportionen zu sein. $D.^{20}_4$ dieser Öle fällt von 1,0315 bis 0,9461, n_D^{20} entsprechend von 1,5159 bis 1,4944. Auch die Viskosität steigert sich allmählich u. zwar ist das spez. schwerste Öl leicht beweglich, das spez. leichteste sehr viskös. Die Zus. des spez. schwersten Öles kommt einem *Dioxyterpen*, $C_{10}H_{14}O_2$, die des spez. leichtesten einem *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$ nahe. Aus diesen beiden Substanzen scheinen die Öle zusammengesetzt zu sein. Daß dieser Sesquiterpenalkohol nicht mit dem Sesquiterpenalkohol des sich abweichend verhaltenden Öles identisch sein kann, ergibt sich aus der Verschiedenheit der optischen Eigenschaften.

Limonen. Das Drehungsvermögen einer Anzahl konstant sd. Proben von d-Limonen, die Vf. aus Elemiharz isolierte, zeigt so geringe Schwankungen, daß die phys. Konstanten dieser Proben als Kriterium der Reinheit von Limonen benutzt werden können. Vf. fand bei sechs solcher Proben: $Kp._{760}$ 176—177° (176,5 bis 177,5°), $D.^{20}_4$ 0,8353—0,8371, α_D^{20} + 99,9—100,8°, n_D^{20} 1,4679—1,4683. Die durchschnittliche Differenz von $D.^{20}_4$ u. $D.^{20}_4$ betrug bei drei Proben 0,0071. Reines Limonen ist nach Verss. des Vf. eine sehr beständige Substanz. Es kann bei gewöhnlichem Druck wiederholt dest. werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Nach 8-stdg. Erhitzen im Ölbade auf 180—220° unter Luftabschluß stimmte das Destillat in jeder Beziehung mit der ursprünglichen Substanz überein. Nur das Drehungsvermögen war um 0°2′ gestiegen.

α-Phellandren. SCHREINER (Pharmaceut. Archives **4**. 90; C. **1901**. II. 544) gibt als F. des *α-Phellandrennitrits* 120—121°, WALLACH (LIEBIGs Ann. **336**. 9; C. **1904**. II. 1466) 112—113° an. Vf. fand, daß der F. von der Art des Lösungsmittels beeinflußt wird. Löst man reines α-Nitrit bei 30° in Essigester und kühlt im Kälte-

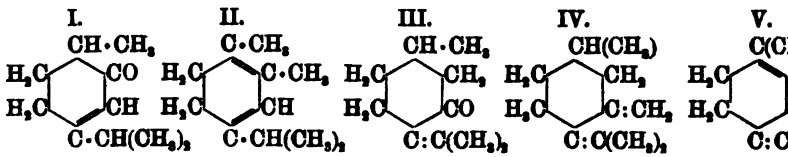
Digitized by Google

gemisch ab, so zeigt die Verb. den von SCHREINER angegebenen F. Krystallisiert man dann aus h. Essigester um, so wird der F. erniedrigt u. stimmt nun mit dem von WALLACH angegebenen überein. Das niedriger schmelzende Prod. ist nicht unreiner. Das Drehungsvermögen des α-Nitrits verändert sich sehr schnell beim Stehen der Chlf.-Lsg. Die Veränderung scheint nicht durch eine Umwandlung des Dextro-α-nitrits in das Lävo-α-nitrit veranlaßt zu werden.

Die Angabe von WALLACH (LIEBIGs Ann. **287**. 372; C. **95**. II. 567), daß Phellandren bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck Veränderungen erleide, fand Vf. bestätigt. Die reinste der vom Vf. untersuchten Proben hatte folgende phys. Konstanten $Kp._{55,5}$ 89,3—90,8°, $Kp._{760}$ 172—173,5°, $D.^{20}_4$ 0,8324, $D.^{20}_4$ 0,8399, α_D^{20} + 129,8°, n_D^{20} 1,4695. Gegen HCl-Gas verhält sich Phellandren ganz anders als Limonen. Bei der Einw. von trocknem HCl-Gas auf eine Lsg. in trocknem CS_2 scheint bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrochlorid zu entstehen, daß sich aber bei der Dest. unter vermindertem Druck weitgehend zers. Durch Einw. von Brom auf eine im Kältegemisch gekühlte Lsg. von Phellandren in CCl_4 gelang es nicht, ein krystallinisches Bromid zu erhalten. Beim Stehen von Phellandren an der Luft scheiden sich große hexagonale Prismen aus, deren Zus. der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entspricht. Sie stellen wahrscheinlich ein *Dioxyphellandren* dar. Nadeln (aus Essigester), F. 164,5—165,5°, l. in A., Essigester, wl. in Ä., Chlf., fast unl. in PAe. Diese Verb. und nicht, wie früher angenommen wurde, Amyrin, bildet die krystallinische Ausscheidung, die sich zuweilen aus Elemiöl bei längerem Stehen bildet. Aus phellandrenfreien Elemiölen scheiden sich beim Stehen keine Krystalle aus.

Verschiedenheiten der *Amyrine* konnten bei den verschiedenen Harzproben nicht nachgewiesen werden. Die Annahme des Vfs., daß vielleicht aus einzelnen Proben reines α-, oder reines β-Amyrin erhalten werden könnte, bestätigte sich nicht. Alle Proben enthielten Gemische von α- u. β-Amyrin. (Amer. Chem. Journ. **39**. 613—49. Mai. Manila. Chem. Lab. of the Bureau of Science of the Philippine Government.) ALEXANDER.

H. Rupe u. **F. Emmerich**, *Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon.* Bei dem erstgenannten Keton (I.) bildet sich ein sehr unbeständiger tertiärer Alkohol, der sich größtenteils von selbst, vollständig bei wiederholtem Destillieren über Natrium, in einen ungesättigten KW-stoff $C_{11}H_{16}$ verwandelt. Diese „*2-Methylcarvenen*“ genannte Verb. zeigt eine sehr starke Exaltation der Mol.-Refraktion; sie dürfte demnach eine konjugierte Doppelbindung enthalten und das *2-Methyl-$\Delta^{1,3}$-dihydrocymol* (II.) sein, obwohl Reduktionsversss. negativ ausfielen. — Ungewöhnlich hohe Werte der Mol.-Refraktion treten allgemein nur bei den KW-stoffen aus solchen Ketonen auf, die keine Doppelbindung in der Seitenkette (Stellung 4,8 oder 8,9) enthalten; sie fehlen deshalb z. B. bei den Prodd. aus Carvon und Dihydrocarvon (Vff., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1393; C. **1908**. I. 1972), sowie aus Pulegon und Isopulegon. — Dem KW-stoff aus *Pulegon* (III.) und $CH_3 \cdot MgJ$ hat GRIGNARD (Annales de l'Univers. de Lyon **1901**. Heft 6; C. **1901**. II. 624) die Formel IV. eines *Methen-(3)-terpens-(4,8)* gegeben; da das Prod.



jedoch eine n. Mol.-Refrakt. zeigt, also keine konjugierte Doppelbindung enthalten kann, glauben Vff., daß sich die anfänglich in Stellung 2 vorhandene Äthylen-

Digitized by Google

bindung nach 1 verschoben hat und demgemäß das *3-Methyl-$\Delta^{1,4(8)}$-menthadien* (V.) entstanden ist. Dieser KW-stoff erwies sich sehr stark optisch-aktiv, weil zwar bei seiner B. die Asymmetrie des C-Atoms 1 verloren gegangen, dafür aber in 3 ein neues, wegen seiner Stellung zwischen 2 Doppelbindungen besonders wirksames asymm. C-Atom erzeugt worden ist.

Das nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1519; C. **99**. II. 206) dargestellte *Carvenon* (I.) ($Kp_{.165}$ 98—99°) wurde mit $CH_3 \cdot MgJ$ in Ä. zur Rk. gebracht; bei der Zerlegung der erhaltenen Doppelverb. mit verd. H_2SO_4 resultierte ein nicht trennbares, unter 10—11 mm Druck bei 84—94° sd. Gemisch von viel KW-stoff mit wenig tertiärem A.; dagegen lieferte die Zers. des Produktes mit eisgekühlter Salmiaklsg. einen KW-stoff, der nach mehrmaligem Dest. über Natrium sauerstoffrei war. Das *2-Methylcarvenen* (II.) ist ein ziemlich leicht fl., angenehm süßlich riechendes Öl; $Kp._{10}$ 86—87°; $D.^{20}$ 0,8563; n_D^{20} = 1,49613; Mol.-Refrakt. 51,20, ber. 49,83; $[\alpha]_D$ = +0,67° (muß, da kein asymm. C-Atom vorhanden ist, durch eine geringe Beimischung von Carvon oder einer Substanz von anderer Konstitution bedingt sein); ll., außer in W.; wird von Na + sd. Amylalkohol nicht verändert. — Über die Bisulfitverb. gereinigtes *Pulegon* (III.; $Kp._{14}$ 100—101°; $D.^{20}$ 0,9367; $[\alpha]_D$ = +22,34°) ergab mit $CH_3 \cdot MgJ$ nach Zers. des Prod. mit NH_4Cl und Entfernen von Ketonresten mittels $NH_2 \cdot OH$, das *3-Methyl-$\Delta^{1,4(8)}$-menthadien* (V.) als leicht bewegliches, schwach menthenartig riechendes Öl; $Kp._{16}$ 71—73°; $D.^{20}$ 0,8402; n_D^{20} = 1,47252; $[\alpha]_D^{20}$ = −81,41°, bezw. −96,89° (bei einer durch Zers. mit verd. H_2SO_4 hergestellten Probe vom $Kp._{18}$ 66—67° sogar −97,55°); wurde von Na + Amylalkohol nicht angegriffen; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstand, neben Aceton und schmierigen Prodd., eine in Prismen vom F. 153—154° krystallisierende Säure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1750—54. 23/5. [8/5.] Basel. Univ.-Lab. II.)

STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über das Elemicin, einen hochsiedenden Bestandteil des Elemiöls, und über Ersetzung von Alkyloxygruppen am Benzolkern durch Wasserstoff.)* I. Über Elemicin. Unter den Elemisorten mit krystallinischen Bestandteilen ist die wichtigste das von *Canarium commune L.* gelieferte *Manila-Elemi*. Durch Dest. mit Wasserdampf gewinnt man daraus bis zu 30% eines äth. Öles, in welchem WALLACH *d*-Phellandren und Dipenten nachgewiesen hat. Die Natur der hochsiedenden Bestandteile des Öles war jedoch bisher noch nicht aufgeklärt (vgl. hierzu SCHIMMEL & Co., Geschäftsber. Oktober **1896**. 95 u. April **1907**. 30; C. **96**. II. 977; **1907**. I. 1413). — Das vom Vf. benutzte Rohöl ($D.^{20}$ 1,031; n_D = 1,5188; α_D im 100-mm-Rohr = +1°) schien in den oberhalb 200° übergehenden Anteilen einen *Sesquiterpenalkohol* zu enthalten, da es bei der Behandlung mit $KHSO_4$, bezw. kons. Ameisensäure H_2O abspaltete unter B. eines KW-stoffs mit den Eigenschaften der Sesquiterpene. Der Hauptbestandteil ist jedoch ein vom Vf. *„Elemicin"* genanntes O-haltiges Derivat der Benzolreihe. Bei dem Vers., eine Trennung der beiden Verbb. durch Dest. des Rohöles über Na oder K zu erreichen, ergab sich eine Fraktion vom $Kp._{10}$ 154—155° mit $D.^{20}$ 1,036, n_D = 1,54193 u. α_D = −1°, die bei der Behandlung mit Na + A. sich in ein Öl von folgenden Eigenschaften verwandelte: $Kp._{10}$ 125—126°, $D.^{20}$ 0,9855, n_D = 1,50974, α_D = −1° 30′, bezw. nach nochmaliger Dest. über Na: $Kp._{10}$ 125,5°, $D.^{20}$ 0,994, n_D = 1,512, inaktiv, der C- und H-Gehalt war größer geworden, mithin eine Reduktion eingetreten. — Die Oxydation des über Na destillierten Elemiöls mit $KMnO_4$ ergab *Trimethylgallussäure*, $(CH_3O)_3{}^{3,4,5}C_6H_2 \cdot COOH$, vom F. 169° und $Kp._{10}$ 225—227°. Das Ag-Salz der S. zers. sich bei 233° und liefert mit CH_3J den bei 84° schm. und unter 10 mm Druck bei 166—167° sd. *Methylester*. Auch das nicht mit Na behandelte Rohöl ergab bei der Oxydation die gleiche S.; der Hauptbestandteil des hochsd. Anteils muß also ein Derivat der

Digitized by Google

Trimethylgallussäure sein. Über die Natur der ungesättigten Seitenkette, aus der sich bei der Oxydation das Carboxyl bildet, ist noch nichts Sicheres ermittelt; es hat aber den Anschein, als ob eine ursprünglich vorhandene Allylgruppe bei der Behandlung mit Na sich in eine Propenylgruppe verwandelt.

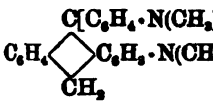
II. Ersetzung von Methoxylgruppen am Benzolkern durch Wasserstoff. Als die aus dem Elemi stammende, wie auch eine synthetisch durch Behandeln von Gallussäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. dargestellte Probe von Trimethylgallussäure mit Na + A. reduziert wurde, bildete sich *m-Methoxybenzoesäure* (F. 105°, Kp. 170—172°. — *Methylester:* $Kp._{10}$ 121—124°, $D.^{20}$ 1,131, n_D = 1,52236, Mol.-Refrakt. 44,79, ber. 43,72), die durch HJ zur *m-Oxybenzoesäure* (F. 200°. — *Methylester:* F. 68—69°, $Kp._{10}$ 159—161°) verseifbar war. — Aus der 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure lassen sich demnach mittels Na + A. die p- u. eine m-ständige Methoxygruppe herausspalten; analoge Verss. mit Methylsalicylsäure, Veratrum-, Asaron- und Myristicinsäure gaben dagegen ein negatives Resultat. [Anm. d. Ref. Wie v. Kostanecki und Lampe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1327; C. **1908**. II. 1978) inzwischen nachgewiesen haben, kann man auf dem gleichen Wege aus dem Leukotrimethylgalloylcumaran die p-Methoxygruppe entfernen.] (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1768—75. 23/5. [9/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

R. Fosse, *Über die Konstitution der Verbindungen des Tetramethyldiaminobenzhydrols mit einigen Methylenderivaten.* Die Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 643; C. **1907**. I. 1696) können ihrem ganzen Verhalten nach in neutralem oder alkal. Medium nicht als Sauerstoffderivate betrachtet werden, sondern nur durch Kohlenstoffbindung entstanden sein. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetessigester*, $C_{25}H_{30}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, bildet nämlich ein *Oxim*, Nadeln, F. 205° (Hg-Bad), u. zerfällt bei der Hydrolyse in CO_2 und *Tetramethyldiaminobenzhydrylpropanon*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, F. 110° (Hg-Bad). *Oxim* des letzteren Ketons, F. 136—137° (Hg-Bad), *Semicarbazon*, F. 185° unter Zers. (Hg-Bad), Dichlorhydrat, $C_{20}H_{26}ON_4 \cdot 2HCl$; Chloroplatinat, $C_{20}H_{28}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoylessigester*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, zerfällt bei der Hydrolyse in CO_2 u. *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetophenon*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Nadeln, F. 145°; *Oxim;* Chlorplatinat. Unter dem Einfluß von konz. alkoh. Kalilauge erleidet der β-Ketonsäureester die Keton- u. Säurespaltung u. bildet Tetramethyldiaminobenzhydrylacetophenon, Benzoesäure, Tetramethyldiaminobenzhydrylessigsäure, CO_2 u. A. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COCH_3)_2$, wird durch alkoh. Kalilauge quantitativ in Kaliumacetat u. Tetramethyldiaminobenzhydrylpropanon verwandelt. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzoylaceton*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, spaltet sich unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in Tetramethyldiaminobenzhydrylaceton u. Tetramethyldiaminobenzhydrylacetophenon. — *Tetramethyldiaminobenzhydrylmalonsäure*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(COOH)_2$, entsteht unter gewissen Versuchsbedingungen auch direkt aus Malonsäure und dem Tetramethyldiaminobenzhydrol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1039—42. [18/5.*].) Düsterbehn.

A. Guyot und **P. Pignet**, *Über einige o-benzylierte Farbstoffe des Triphenylmethans.* Die Tetraalkyldiamino-o-benzoylbenzylbenzole u. Tetraalkyldiamino-o-benzhydrylbenzylbenzole (s. vorsteh. Ref.) kondensieren sich ohne Schwierigkeit mit den verschiedenen Aminen zu o-benzylierten Malachitgrünen oder deren Leukobasen. Diese Farbstoffe besitzen eine bemerkenswerte Alkaliechtheit, die etwa derjenigen eines o-Sulfosäurederivates entspricht. — *o-Dimethylaminobenzyltetramethyldiaminotriphenylcarbinol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, durch einstünd.

Digitized by Google

Erhitzen eines Gemisches von 14 g Tetramethyldiamino-o-benzoylbenzylbenzol und 25 g Dimethylanilin in Ggw. von 15 g $POCl_3$ auf 100°. Chlorzinkverb., $C_{39}H_{36}N_3Cl_2Zn$, goldkäferfarbige Krystalle. Doppelnitrat, $C_{37}H_{36}O_6N_5K$, kupferfarbene, in absol. A. ohne Zers. l. Krystalle. Die Carbinolbase ließ sich nicht in krystallinischem Zustande gewinnen, wohl aber die *Leukobase*, $C_{37}H_{47}N_3$, weiße Nadeln, F. 162°, durch Reduktion des Farbstoffes mittels Zn u. HCl oder durch direkte Kondensation von Dimethylanilin mit Tetramethyldiaminobenzhydrylbenzylbenzol. Die Carbinolbase löst sich in kons. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, die indessen bald infolge einer vor sich gehenden Anthracenkondensation wieder verschwindet. Das hierbei resultierende

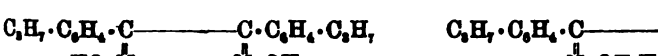


Hexamethyltriamino-2,13,13'-diphenyl-9,9-dihydroanthracen, $C_{37}H_{35}N_3$ (Formel nebenst.), bildet ein weißes Krystallpulver, F. 175°, l. ohne Färbung in den verd. Mineralsäuren.

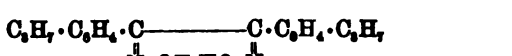
Ersetzt man bei der Darst. des obigen Farbstoffes das Dimethylanilin durch Diäthylanilin oder umgekehrt das Tetramethyldiaminobenzoylbenzylbenzol durch das Diäthylaminodimethylaminobenzoylbenzylbenzol, so erhält man in beiden Fällen den gleichen Farbstoff, der in Form seiner Chlorzinkverb., $C_{54}H_{60}N_6Cl_6Zn$, u. seiner Doppelnitrate, $C_{54}H_{60}O_6N_6Na$ u. $C_{54}H_{60}O_6N_6K$, isoliert wurde. *Leukobase*, $C_{54}H_{61}N_3$, F. 107°. — Aus Diäthylanilin und Diäthylaminodimethylaminobenzoylbenzylbenzol erhält man ein o-dimethylaminobenzyliertes Brillantgrün, dessen Doppelnitrate, $C_{56}H_{64}O_6N_6Na$ u. $C_{56}H_{64}O_6N_6K$, isoliert wurden. *Leukobase*, $C_{56}H_{65}N_3$, F. 118°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1043—45. [18/5.*].)

DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew, *Über eine Methode zur Konfigurationsbestimmung bei α-Dioximen.* (XII. Mitteilung über Komplexverbindungen.) (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 144; C. **1905**. II. 960.) Von den vier möglichen Isomeren eines Dioxims $R_1 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R_2$ liefert nur die syn-Form charakteristische Ni-, Co-, Pd-, Pt-, Fe- u. Cu-Dioxime. — Bei den beiden bekannten *Cuminildioximen* bildet das α-Isomere (F. 249°) mit Metallsalzen gefärbte Dioximine, nicht aber die β-Modifikation (F. 227°). Man erhält aus dem α-Derivat in Pyridin und $NiCl_2$ in W. + Pyridin einen krystallinischen, bräunlichroten Nd. von mkr. Nädelchen; $[Pd \cdot 4Py]Cl_2$ liefert einen rötlichorangen, krystallinischen Nd.; $FeSO_4$ eine intensiv purpurrote Färbung (die sich mit Chlf. ausschütteln läßt); $CuCl_2$ sowie $CoCl_2$ dunkelbraune Färbungen. — Die Ni-Verb. besitzt grünlichen Oberflächenschimmer und ist in W. u. A. unl.; sie entspricht in ihrer Zus., $C_{40}H_{46}O_4N_4Ni$, der allgemeinen Formel $Ni(D_2H_2)$ der Nickeldioximine. Erwägt man, daß das α-Cuminildioxim nach B., Löslichkeit etc. dem α-Benzildioxim analog ist, und daß ähnliche Beziehungen zwischen β-Cuminildioxim und dem β-Benzildioxim bestehen, so kann man schließen, daß der α-Verb. die syn-, der β-Verb. die anti-Konfiguration zukommt, was der Regel des Vf. entsprechen würde:



β-Cuminildioxim.



α-Cuminildioxim.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren *Anisildioximen* (bearbeitet von **M. Chosinsky**). Bekannt sind eine α-Modifikation (F. 217°; wl.) und eine β-Modifikation (F. 195°; ll.), von denen letztere aus der ersteren durch Erhitzen entsteht. Auch hier ist nur das als syn-Verb. zu betrachtende α-Isomere zur Dioximinbildung befähigt. Die Ni-Verb. besitzt eine mehr bräunliche, die Pd-Verb. eine mehr gelbliche Nuance. Man erhält das Ni-Derivat, $C_{32}H_{30}O_8N_4Ni$, aus α-Anisyldioxim (2 Mol.) in Pyridin und $NiCl_2$ (1 Mol.) in A.; sehr lange, mkr.

Digitized by Google

Prismen oder Nädelchen aus h. Pyridin-A. — Analog gewinnt man die purpurrote, krystallinisch fast schwarz erscheinende, Ferro-Pyridinverb., $C_{42}H_{40}O_8N_8Fe$. Beide Körper zeigen die n. Zus. $[Ni(D_2H_2)]$, bezw. $[Fe \cdot 2PyD_2H_2]$. — Auch bei den *Furildioximen* (gleichfalls von CHOSINSKY untersucht) kommt die Fähigkeit der Dioximinbildung nur dem direkt aus Furil und Hydroxylamin entstehenden *α*-Dioxim (F. 166—168°) zu. Ni-Verb., $C_{20}H_{14}O_8N_4Ni$, orangerote Nädelchen; $[Ni(D_2H_2)]$. — Ferrodipyridinverb., $C_{30}H_{24}O_8N_8Fe$, fast schwarze Oktaeder; $[Fe \cdot 2PyD_2H_2]$. — Die von WERNER u. BLOCH dargestellten zwei *o-Dichlorbenzildioxime* (amphi- u. anti-Konfiguration) liefern im Einklang mit der Vf. Regel, keine charakteristischen Komplexverbb.

Eigentümlich liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren *Methylanisylglyoxaldioximen*. Der durch Reduktion des Peroxyds gewonnenen Modifikation vom F. 125° kommt voraussichtlich die amphi-Konfiguration zu; sie verhält sich auch gegen Metallsalze absolut negativ. — Dagegen liefert die durch Erhitzen daraus zu erhaltende Modifikation vom F. 207° die charakterischen Komplexverbb. von n. Zus.; Ni-Derivat, $C_{20}H_{22}O_8N_4Ni$, dunkelrot; gibt, mit KCN in verd. A. erhitzt, das ursprüngliche Dioxim vom F. 206°, welches die sämtlichen Farbenrkk. der syn-Dioxime zeigt. Falls die vom Vf. aufgestellte Regel auch hier Geltung hat, müßte aus der amphi-Modifikation beim Erhitzen, statt der erwarteten anti-, die syn-Konfiguration entstanden sein, was auch erklärlich wird, wenn man daran denkt, daß die meisten rein aliphatischen Dioxime von der allgemeinen Form: $R_1 \cdot C(:NOH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R_2$ nur in einer, der syn-Konfiguration, bekannt sind; auch die Aldoxime der Fettreihe bestehen meistens nur in der syn-Form. Von folgenden 4 möglichen Konfigurationen der Methylanisylglyoxime:

I. $CH_3 \cdot C(OH \cdot N) - C(OH \cdot N) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ II. $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) - C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

III. $CH_3 \cdot C(OH \cdot N) - C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ IV. $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) - C(OH \cdot N) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

dürften I. und III. kaum existenzfähig sein; II. (amphi-Verb.) wird infolge Isomerisation zu IV. umgelagert. — Bei den stereoisomeren *Benzilmonoximen* liefert auch nur das syn-Oxim Komplexverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1678—84. 23/5. [1/5.] Moskau. Chem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) JOST.

Angelo de Dominicis, *Eine neue, sehr empfindliche Kontrollreaktion des Kohlenoxydhämoglobins*. Vf. bespricht den Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins, insbesondere die von SCHULZ modifizierte KUNKEL-WETZELsche Tanninmethode, er empfiehlt, dieselbe durch eine spektroskopische Unters. zu kontrollieren. Hierzu kann infolge der Undurchsichtigkeit des mit Tannin versetzten Blutes nur ein Spektroskop für reflektiertes Licht benutzt werden. Mit Tannin behandeltes normales Blut zeigt im Rot eine Linie, während die Hämoglobinlinien kaum zu erkennen sind, mit Tannin versetztes CO-haltiges Blut zeigt je nach der Menge des CO keine oder eine schwächere Linie im Rot, die Hämoglobinlinien sind dagegen stärker sichtbar. Stellt man das Spektroskop so ein, daß man beim normalen Blut die Hämoglobinlinien nicht mehr sieht, so werden dieselben sofort sichtbar, wenn man CO-haltiges Blut betrachtet. Diese Kontrollreaktion der Tanninmethode hält Vf. für empfindlicher, als den gewöhnlichen spektroskopischen Nachweis. (Boll. Chim. Farm. **47**. 258—60. April.) HEIDUSCHKA.

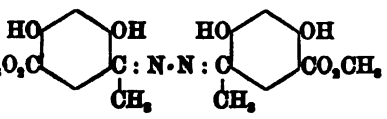
C. Liebermann und S. Lindenbaum, *Zur Kenntnis der Xanthophansäure*. 4. Mitteilung.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3570; C. **1907**. II. 1744.) Das

Digitized by Google

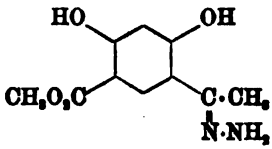
aus dem „Umwandlungsprodukt“ (l. c.) mit Hydrazin entstehende Hydrazon ist wie der mit Bromphenylhydrazin erhältliche Körper kein Derivat dieses „Umwandlungsprodukts“, sondern das Hydrazon des Resacetophenoncarbonsäuremethylesters. Beim Erhitzen für sich, besser mit Eg., oder längerem Stehen der Eg.-Lsg. geht es unter Hydrazinabspaltung in das *Ketazin* I. über, das sich beim Kochen mit verd. Alkali in Resacetophenon, Methylalkohol und Hydrazin spaltet. — Die Synthese der obigen Körper wurde über die Resacetophenoncarbonsäure („Endsäure“) durchgeführt, wobei gleichzeitig die Konstitution der letzteren: $COCH_3$, OH, OH, CO_2H = 1, 2, 4, 5 festgestellt wurde. Die Einführung der Carboxylgruppe in das Resacetophenon erwies sich als mit Kalium- oder Ammoniumdicarbonat nicht ausführbar. Ferner lieferte die β-Resorcylsäure mit Acetylchlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ oder $FeCl_3$ keine Dioxyacetophenoncarbonsäure, ebensowenig mit Eg. und $ZnCl_2$. Dagegen ist die Synthese der „Endsäure“ durch Überführung des Resorcindiäthyl- oder -dimethyläthers in β-Resorcylaldehyddiäthyl-, bezw. -dimethyläther, Oxydation des Aldehyds zur Säure, Einführung der Acetylgruppe mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ und Entalkylierung mit HJ durchführbar.

Das Bromphenylhydrazon des synthetischen Resacetophenoncarbonsäuremethylesters ist mit der aus dem „Umwandlungsprod.“ entstehenden Verb. identisch. Dagegen unterscheidet sich das mit Hydrazin erhältliche synthetische Hydrazon von dem aus dem „Umwandlungsprod.“ dargestellten im F. und der Löslichkeit, was anscheinend auf Stereoisomerie nach II. und III. zurückzuführen ist. Dem Hydr-

I.



II.



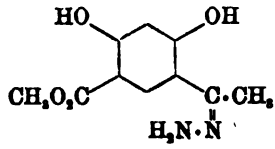
azon aus synthetischem Resacetophenoncarbonsäureester kommt wahrscheinlich Formel III. zu. — Die Synthese der Xanthophansäure aus Resacetophenoncarbonsäureäthylester u. Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester gelang noch nicht. Als Hauptprod. entsteht dabei eine Säure $C_{10}H_{14}O_7$, Nadeln, F. 164—165°. — Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man aus Xanthophansäure und Bromphenylhydrazin ein den unveränderten Xanthophansäurerest enthaltendes Bromphenylhydrazon, das für die Formel $C_{15}H_{20}O_6$ der *Xanthophansäure* eine Stütze bildet.

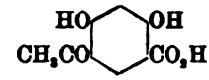
Experimentelles. Zur Darst. des *Äthylxanthophansäure-p-bromphenylhydrazons*, $C_{24}H_{25}O_7N_2Br$ = $C_{12}H_{19}O_7 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$, fügt man zu einer schwach w. Lsg. von 1,5 g Äthylxanthophansäure in 20 ccm Bzl. eine Lsg. von 0,85 g p-Bromphenylhydrazin in 20 ccm Bzl.; alizarinrote Nädelchen (aus Bzl.), F. 180—181°; unl. in W., l. in A.; bei längerem Kochen mit A. erfolgt Zers.; unl. in wss. Alkali, wird durch verd. Mineralsäuren auch bei kurzem Erwärmen nicht verändert. Konz. H_2SO_4 löst beim Erwärmen mit gelbgrüner Fluorescenz.

Synthese der 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäure („Endsäure“). Zur Darst. des *β-Resorcylaldehyddiäthyl-, bezw. -dimethyläthers* fügt man zu einer Lsg. von 60 g *Resorcindiäthyl-, bezw. -dimethyläther* in 300—400 ccm absol. Ä. 40 g $ZnCl_2$-Pulver und 80—90 ccm HCN, leitet unter Rückflußkühlung HCl-Gas ein, bis dies durch den Kühler entweicht, u. zers. das abgeschiedene Aldimid durch kurzes Erhitzen mit 1—2 l W. — Die Oxydation zu *β-Resorcylsäureäthyl-(bezw. -methyl-)äther* erfolgt wie bei Tiemann und Lewy (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2215) mit $KMnO_4$. Die Einführung von Acetyl wird durch allmähliches Eintragen von 250 g $AlCl_3$ in eine Lsg. von 50 g Resorcylsäureäther in 750 ccm Acetylchlorid bewerkstelligt. Die entstehende Äthylverb. besteht aus einem Gemisch von *Di-* u. *Monoäthyläther*,

Digitized by Google

die Methylverb. ist anscheinend reiner *Dimethyläther;* glasglänzende Prismen (aus CH_3OH), F. 231—233°. Zur Entalkylierung kocht man Diäthyl- oder Dimethyläther mit dem 10-fachen Gewicht HJ (D. 1,96) 8—9 Min. Die entstehende *Resacetophenoncarbonsäure*, $C_9H_8O_5$ (IV.), F. 256—258° (aus A.), stimmt mit der aus dem

III. 

IV. 

„Umwandlungsprod." erhaltenen überein. — $Ag \cdot C_9H_7O_5$, wl. Nädelchen. — *Methylester*, $C_{10}H_{10}O_5$, Nadeln (aus CH_3OH), F. 124°. — *Äthylester*, farblose Nädelchen, F. 94°.

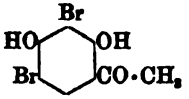
Bromphenylhydrason des synthetischen 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäuremethylesters, $C_{16}H_{15}O_4N_2Br$, aus dem Ester u. Bromphenylhydrazin in sd. CH_3OH; fast farblose Nadeln (aus Eg.), F. 227—228°. — *Hydrason aus dem „Umwandlungsprod."* der Äthylxanthophansäure, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (II.), aus 5 g des Prod. in 150 ccm CH_3OH und 5,5—6 g 50%ig. Hydrazinhydratlsg.; weiße Nädelchen, F. 138°; unl. in W., wl. in organ. Lösungsmitteln, sll. in Eg.; ll. in Alkalien, l. in verd. SS. beim Erwärmen. Die alkal. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen stark. — Mit h., rauchender oder alkoh. HCl, Eg. etc. entsteht das *Asin* $C_{30}H_{30}O_3N_2$ (I.); tief citronengelb, F. 327°; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer h. Nitrobenzol; l. in k., verd. Alkalien, daraus durch SS. wieder fällbar. — *Hydrason aus synthetischem 1,2,4,5-Resacetophenoncarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (III.), entsteht durch $^1/_4$-stdg. Kochen von 2 g Ester mit 1,2 g 50%ig. Hydrazinhydrat in 50 ccm CH_3OH; schwach grünlichgelb, in w. CH_3OH, Bzl., Ä., Chlf. viel leichter, in Eg. schwerer l. als die Verb. aus dem „Umwandlungsprod."; schm. nicht bei 138°, sondern geht gegen 170°, ohne völlig zu schm., in die gelbe Verb. I. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1607—19. 23/5. [28/4.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

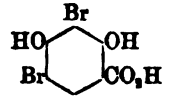
Willy Dahse, *Über einige Derivate des Resacetophenons.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte auf Veranlassung von C. LIEBERMANN Derivate des Resacetophenons namentlich in der Richtung der aus Xanthophensäuren etc. entstehenden Spaltungsprodd., sowie dabei etwa auftretender Ringbildungen. — *Resacetophenon*, $C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, läßt sich leicht nach NENCKI und SIEBER aus Resorcin, Eg. und $ZnCl_2$ darstellen; Nadeln oder Blättchen, F. 147°. — *Hydrason*, $C_8H_{10}O_2N_2 = (OH)_2C_6H_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH_2$, entsteht mit Hydrazinlsg. in absol. A.; weiße Nadeln (aus A.). Gibt beim Erhitzen auf 125° oder mit sd. Eg. *Resacetophenonasin* (*Dimethylbisdioxyphenylazimethylen*), $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_2(OH)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_2(OH)_2$; gelbe Nädelchen (aus Nitrobzl.), F. 307°. — *Acetylresacetophenon*, $C_{10}H_{10}O_4$, entsteht mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; Nadeln, F. 72—73°. Das der $CO \cdot CH_3$-Gruppe benachbarte Hydroxyl wird anscheinend infolge sterischer Hinderung nicht acetyliert. — *Phenylhydrason der Acetylverb.*, $C_{16}H_{16}O_3N_2$, goldgelbe Nädelchen (aus A.), F. 130°.

Dibromresacetophenon, $C_8H_6O_3Br_2$ = I., aus Resacetophenon in Essigsäure mit Br; farblose Nadeln (aus Eg. oder A.), F. 173—174°. — *Hydrason*, $C_8H_8O_2N_2Br_2$, in w. alkoh. Lsg. dargestellt; farblose Nadeln (aus A.). Gibt bei 145°, besser mit sd. Eg., *Dimethylbisdioxydibromphenylazimethylen*, $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4 = C_6HBr_2(OH)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N \cdot C(CH_3) \cdot C_6HBr_2(OH)_2$; gelbe, wl. Nadeln (aus Nitrobzl.), F. über 340°. — *Dibromresacetophenonphenylhydrason*, $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 162°.

Digitized by Google

— *Benzaldibromresacetophenon*, $C_{15}H_{10}O_5Br_2$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2$, aus molekularen Mengen Dibromresacetophenon und Benzaldehyd, suspendiert in kons. H_2SO_4 auf sd. Wasserbad. Grünlichgelbe Nadeln (aus A.), F. 165°. — *m-Nitrobenzaldibromresacetophenon*, $C_{15}H_9O_5NBr_2$, gelbgrüne Krystalle, F. 236° unter Zers. — *p-Nitrobenzaldibromresacetophenon*, $C_{15}H_9O_5NBr_2$, F. 228°. — *Diacetyldibromresacetophenon*, $C_{12}H_{10}O_5Br_2$ = $C_6HBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht durch Kochen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid; weiße Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 104 bis 105°. — Durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. entsteht *Dibromdioxybensoesäure*, $C_7H_4O_4Br_2$ = II., weiße Nadeln (aus h. W.), F. 214°. — *Dinitrobromdioxybensoesäure*, $C_7H_2O_8N_2Br$ = $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot CO_2H$, entsteht durch Erwärmen des Dibromresacetophenons mit der 3-fachen Menge HNO_3 auf dem Wasserbad; gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 187°. — $Ag \cdot C_7H_2O_8N_2Br$, orangegelb, leicht zersetzlich. — *Methylester*, $C_8H_5O_8N_2Br$, aus dem Ag-Salz und CH_3J; weiße Nadeln (aus A.), F. 100°.

I. 

II. 

Dinitrobromresacetophenon, $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Dibromresacetophenon und HNO_3 1,4 unter Kühlung; gelblichweiße Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 148°. — Mono-K-Salz, $K \cdot C_8H_4O_7N_2Br$, goldgelbe, wasserfreie Nadeln, ebenso das Na-Salz. — *Dinitrobromdiacetylresacetophenon*, $C_{12}H_9O_9N_2Br$, durch kurzes Aufkochen mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln (aus A.), F. 177°. — *Dinitrobromresacetophenonphenylhydrazon*, $C_{18}H_{11}O_7N_4Br$, rote Nadeln, F. 236°. — *Hydrazon*, $C_8H_7O_6N_4Br$, bräunliche Nadeln (aus A.), zers. sich bei 161°. — *Azin* (*Dimethylbisbromdinitrodioxyphenylazimethylen*), $C_{16}H_{10}O_{12}N_6Br_2$ = $C_6Br(NO_2)_2(OH)_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$, aus dem Hydrazon mit h. Eg.; gelbe Krystalle (aus Nitrobz.), F. ca. 320°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1619—25. 23/5. [28/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

A. Angeli u. G. Marchetti, *Über eine Umwandlung des Dimethylpyrrols*. Bei Einw. von Ameisensäureester auf α-Methylindol entsteht, wie Vff. bereits (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 790; C. **1908**. I. 739) mitteilten, eine mit der von PLANCHER u. PONTI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 130; C. **1907**. I. 1135) bereits beschriebenen identische Verb., die wohl als ein Oxymethylenderivat anzusehen ist. Auch aus dem bei Einw. von Ameisensäureester auf α,α-Dimethylpyrrol erhaltenen Gemisch wurden durch p-Nitrophenylhydrazin geringe Mengen eines Hydrazons erhalten, dessen N-Gehalt dem des Oxymethylens entspricht. Während jedoch die Eigenschaften der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Derivate des Methylindols völlig übereinstimmen, zeigte sich im Falle des Dimethylpyrrols, nach einer Privatmitteilung von PLANCHER, eine Verschiedenheit. Zu beachten ist allerdings, daß letzterer ein reines Prod. zu seinen Verss. benutzte, Vff. dagegen das p-Nitrophenylhydrazin auf ein noch unverändertes Pyrrol enthaltendes Gemisch einwirken ließen. Dieses Pyrrol erleidet nun wohl nach dem Schema:

$$\begin{matrix} CH : C(CH_3) \\ | \\ CH : C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!NH + 2NH_2 \cdot NHC_6H_4NO_2 = \begin{matrix} CH_2C(CH_3) : N_2HC_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2C(CH_3) : N_2HC_6H_4NO_2 \end{matrix} + NH_3,$$

eine Hydrolyse unter Ringöffnung, wobei das *p-Nitrophenylhydrazon* des *Acetonylacetons* sich bilden würde, dessen Gehalt an N (21,8%) zufällig dem des Nitrophenylhydrazons des Dimethylpyrrolaldehyds (21,7%) entspricht. In der Tat wurde bei Einw. von p-Nitrophenylhydrazin auf Dimethylpyrrol eine Verb. von den früher beschriebenen Eigenschaften erhalten, die wohl als das Nitrophenylhydrazon des

Digitized by Google

Acetonylacetons anzusehen ist. Wie das Hydroxylamin nach CIAMICIAN, vermögen also auch die Hydrazine das Dimethylpyrrol zu hydrolysieren und es in ein Hydrazon eines Ketons zu verwandeln, von dem das Pyrrol selbst als Derivat abzuleiten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 485—86. 26/4.) ROTH-Cöthen.

G. Korschun, *Über die Synthese des Dimethyl-2,5-äthyl-3-pyrrolcarbonsäureesters-4.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1125; C. 1905. I. 1153.) Die Verss., den genannten Ester aus äquimolekularen Mengen Acetessigester u. Methyl-α-chlorpropylketon in Ggw. von überschüssigem wss. NH_3 darzustellen, lieferten insofern ein negatives Ergebnis, als hierbei nur ölige Prodd. erhalten wurden. Zum Ziel gelangte Vf., als er den Acetessigester durch den β-Aminocrotonsäureester ersetzte u. 60,4 g des letzteren mit 56,4 g Methyl-α-chlorpropylketon u. 300 g konz. Ammoniakflüssigkeit am Rückflußkühler in einem NH_3-Strom erhitzte. Durch eine kurze Wasserdampfdest. wurden alsdann die öligen Prodd. entfernt u. der krystallinische Rückstand zwecks weiterer Reinigung 20 Minuten der Einw. von sd. methylalkoh. Kalilauge unterworfen. Weiße, außerordentlich leichte Krystalle aus verd. Holzgeist, F. 74—75°, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Bzl., Chlf., Lg., Ä., Essigester, swl. in PAe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 593—95. 20/5. Charkow. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über das Hydantoin und Isomerien bei den Methylhydantoinen."* In der genannten Arbeit (HARRIES, WEISS, LIEBIGS Ann. 327. 355; C. 1903. II. 660) finden sich einige irrtümliche Angaben. Das dort angeführte *Iso-s-methylhydantoin* ist kein selbständiges Individuum, sondern hat sich als *s-Methylhydantoin* herausgestellt, dessen F. durch Beimengung von einem anderen Isomeren herabgedrückt ist. Das beigemengte Isomere, das möglicherweise die stereoisomere Isoverb. ist, konnte nicht rein erhalten werden. Ferner hat sich die Angabe, daß *Hydantoinsäureester* mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° *Aminoacetamid* liefere, nicht bewahrheitet. Es entsteht vielmehr nur Hydantoin. (LIEBIGS Ann. 361. 69—72. 22/5. [2/4.].) POSNER.

J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektra einiger Derivate des Pyridins und Kollidins.* (Vgl. PURVIS, FOSTER, Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 381; C. 1908. I. 858.) Das Absorptionsspektrum des *3,5-Dichlorpyridins* reiht sich nach Lage u. Persistenz zwischen die des 5-Chlorpyridins und des 3,4,5-Trichlorpyridins ein. Ein Zusatz von Chlorwasserstoff bewirkt am Spektrum des *Kollidins* dieselbe Veränderung, die BAKER u. BALY am Pyridin und Lutidin beobachteten. Für das von FOSTER und SELL aus Nonochlorkollidin dargestellte *Heptachlorlutidin* kann aus dem Absorptionsspektrum ein Konstitutionsbeweis nicht hergeleitet werden, da der Eintritt von Chlor in die Methylgruppen oder in den Kern einen entgegengesetzten Einfluß auf die Persistenz des Spektrums ausübt, so daß also auf jeden Fall ein teilweiser Ausgleich eingetreten sein muß. Immerhin läßt es der Vergleich mit dem Spektrum des Kollidins als möglich erscheinen, daß 6 Cl in den beiden Methylgruppen und 1 Cl im Kern stehen, was auch nach der B. des Heptachlorlutidins zu erwarten wäre. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 435—40. [9/3.*] ST. JOHNS College.) FRANZ.

P. Petrenko-Kritschenko u. W. Petrow, *Über die Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak und Aminen.* (Dritte vorläufige Mitteilung.) In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand haben PETRENKO-KRITSCHENKO und ZONEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1358; C. 1906. I. 1749) den Methyl- und Äthylester der Diphenylpiperidondicarbonsäure (Formel I.) beschrieben. Die Struktur dieser Ester wurde unter anderem auf die Annahme ge-

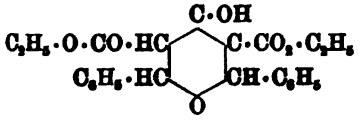
Digitized by Google

stützt, daß in den krystallinischen Prodd., die aus ihnen durch salpetrige Säure entstehen, Nitrosamine vorliegen. Diese Verbb. werden aber durch k., wss. NH_3 unter B. der freien Basen gespalten; sie sind also keine Nitrosamine, sondern die salpetrigsauren Salze der betreffenden Ester. Da dieser Konstitutionsbeweis für obige Ester versagte, haben die Vff. die Oxydationsrk. hierfür zu verwenden gesucht. Erwärmt man eine Eg.-Lsg. von Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester mit einer Eg.-Lsg. von CrO_3 auf dem Wasserbade, so erhält man eine *Verb.* $C_{23}H_{21}O_5N$, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 195° schm., unl. in W. u. wl. in k. A. ist. Im Gegensatz zu dem Ausgangsprod. gibt sie mit $FeCl_3$ keine Färbung, was auf das Fehlen von H-Atomen an den der CO-Gruppe benachbarten C-Atomen hinweist, und läßt sich leicht durch Kochen mit alkoh. KOH in eine S. von gleichem Kohlenstoffskelett überführen. Während nämlich beim Kochen des Esters mit schwachen Ätzalkalilaugen eine nicht näher untersuchte, in W. wl. S. erhalten wird, die nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 225—227° schm., entsteht mit sd., kons., alkoh. KOH eine *zweibasische Säure*, $C_{19}H_{13}O_5N$; Krystalle aus A. + W., F. 258° unter Zers., unl. in W. und k. A., wl. in h. A. — Die Analyse, der schwach saure Charakter u. die Verseifung ohne Spaltung des Moleküls führen für den obigen Ester $C_{23}N_{21}O_5N$ zu der Formel II.

I. $\begin{matrix} R\cdot O\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2R \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot C\cdot CO\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Wie bereits früher mitgeteilt, geben die obigen Pyridonbasen beim Sättigen ihrer Bzl.-Lsg. mit SS. Salze, die in W. unl. und in Bzl. wl. sind. Fügt man aber zu einer alkoh. Lsg. der Basen eine S., z. B. HCl (nicht aber HNO_3), so kann die erhaltene saure Lsg. mit W. beliebig verdünnt werden, ohne daß eine Fällung eintritt. Aus diesen Lsgg. werden durch NH_3 die freien Basen, durch $PtCl_4$ die entsprechenden Doppelsalze erhalten. — *Methylester der Diphenylpiperidondicarbonsäure.* $(C_{21}H_{21}O_5N\cdot HCl)_2PtCl_4$. In W. wl., orangefarbene Krystalle. — *Äthylester.* $(C_{22}H_{23}O_5N\cdot HCl)_2PtCl_4$. In W. unl. — Fügt man zu den wss. Lsgg. der Salze HNO_2 oder HNO_3, so werden die Nitrite, bezw. Nitrate gefällt. — *Nitrat des Äthylesters*, $C_{22}H_{23}O_5N\cdot HNO_3$. Krystalle aus A., F. 154—157°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1692—95. 23/5. [4/5.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.

P. Petrenko-Kritschenko und **L. Dementyew**, *Notiz über Tetrahydropyronverbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 744; C. **1900**. I. 868.) Gibt man zu einer k., alkoh. Lsg. des *Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäureesters* eine kons., alkoh. KOH-Lsg., so fällt das K-Salz (siehe nebensteh. Formel) des Esters als krystallinischer, in W. unl., in A. wl. Nd. aus. — Läßt man auf den Ester h., alkoh. KOH einwirken, so tritt unter Verseifung Spaltung des Moleküls ein. Wahrscheinlich findet hierbei eine Anlagerung des Alkalis neben der CO_2H-Gruppe statt und eine Anlagerung wie Abspaltung von W. an der Stelle des Oxydsauerstoffes. Als Zerfallsprod. werden erhalten: Zimtsäure, Benzalmalonsäure und als Spaltungsprodd. der letzteren Malonsäure und Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1696—97. 23/6. [11/6.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.



A. Kaufmann und **Hans Hüsey**, *Über die Nitrierung des Chinolins und seiner Mononitroderivate.* (II. Mitteilung.) Unter Berücksichtigung der Angaben von KAUFMANN und DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3648; C. **1907**. I. 50) läßt

Digitized by Google

sich, nach Richtigstellung einiger Irrtümer in den Arbeiten von CLAUS, auf Grund der vorliegenden Unters. nunmehr folgendes über die *Nitrierung des Chinolins sowie seiner Mononitroderivate* aussagen: Aus dem *Chinolin* erhält man etwa gleiche Mengen *5-* und *8-Nitrochinolin* und bei der Weiternitrierung aus diesen, infolge ausschließlicher Orientierung der neu eintretenden NO_2-Gruppe in m-Stellung zur bereits vorhandenen, das *5,8-* und *6,8-Dinitrochinolin*. Die *Nitrierung des 6-*, wie auch des *7-Nitrochinolins* führt dagegen, je nach den Bedingungen, zu einem Gemisch von je zwei isomeren Dinitroderivaten, dem *6,8-* und *5,6-Dinitrochinolin* einerseits und dem *5,7-* und *7,8-Dinitrochinolin* andererseits. Die *β-Bz*-Mononitrochinoline dirigieren also eine neu eintretende NO_2-Gruppe zum Teil in die m-, zum Teil in die o-Stellung zur bereits vorhandenen. In keinem Falle ließ sich eine Nitrierung des Pyridinkerns beobachten. Das von CLAUS beschriebene, angeblich sowohl aus dem 5-, wie auch aus dem 8-Nitrochinolin erhältliche „*5,8-Dinitrochinolin*" wurde niemals erhalten und ließ sich infolge schwerer Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien auch nicht mit Hilfe der SKRAUPschen Synthese gewinnen. — Das sechste, theoretisch noch mögliche *Bz-Dinitrochinolin*, das *6,7-Derivat*, ist ebenfalls noch unbekannt; seiner B. scheinen sterische Hindernisse entgegen zu stehen, da es weder als Nitrierungsprod., noch synthetisch zugänglich war.

Wird *6-Nitrochinolin* mit den berechneten Mengen KNO_3 und konz. H_2SO_4 im Rohr 10 Stdn. auf 130—140° erhitzt („*Starknitrierung*"), so erhält man ein Gemisch zweier isomerer Dinitroprodd., die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in verd. SS. trennen lassen. Beim Eintragen des Prod. in Eiswasser fällt das bei 185° schm. *5,6-Dinitrochinolin* in gelben Flocken aus, während man nach weiterem Zusatz von W., sowie beim Neutralisieren mit Lauge geringe Mengen des bei 154° fl. werdenden *6,8-Dinitrochinolins* gewinnt, das man infolge seines indifferenten Verhaltens gegen Methyljodid von unverändertem Mononitroderivat befreien kann. Leicht und quantitativ bildet sich dagegen das 6,8-Dinitroderivat, wenn man in ein stetig durchgerührtes Gemisch von 1 Teil kryst. SO_3 und 2 Tln. frisch dest. konz. HNO_3 unter sehr vorsichtiger(!) Steigerung der Temperatur auf ca. 100° 1 Teil feinpulverisiertes *6-Nitrochinolin* einträgt. — Bei der *Nitrierung des 5-Nitrochinolins* konnten Vff. die von CLAUS und HARTMANN angegebenen Ausbeuten niemals auch nur annähernd erreichen; das zu höchstens 20% gewonnene Prod. war auch nicht das 5,8-, sondern das *5,7-Dinitrochinolin;* aus den sauren Mutterlaugen schied sich bei langsamem Zugeben von NaOH ein körnig-krystallin. Nd. aus, der aus W., A. oder Eg. in Nadelbüscheln vom F. 191° ausfiel u. als *5-Nitrochinolinnitrat*, $C_9H_6O_2N_2, HNO_3$, erkannt wurde; die von DUFTON beschriebenen wasserhaltigen Tafeln, die bei 70—75° schm. und dann wieder erstarren sollen, um bei 170° abermals fl. zu werden, haben Vff. niemals erhalten. — Bei der *Synthese von Dinitrochinolinen nach* SKRAUP erwiesen sich *Arsensäure* und *Pikrinsäure* als brauchbare Oxydationsmittel, während Nitro- und Dinitrobenzol versagten; die Herst. der erforderlichen m-Dinitroaniline gelang nach bekannten Methoden ohne Schwierigkeit, auch ließen sich diese Verbb. mit befriedigender Ausbeute in Dinitrochinoline verwandeln; die schwer zugänglichen o-Dinitroaniline setzten dagegen der Kondensation mit Glycerin erheblichen Widerstand entgegen und entzogen sich infolge Abspaltung der Aminogruppe großenteils der Rk. — Zur *Überführung in 5,7-Dinitrochinolin* wurde 1 Teil *3,5-Dinitroanilin* mit $2^1/_2$ Tln. Glycerin, 1 Teil Arsensäure und 1 Teil konz. H_2SO_4 bis zu beginnender Rk. erwärmt und dann 3 Stdn. im Sieden erhalten; das durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle oder durch Sublimation gereinigte Prod. schm. bei 180° und war mithin identisch mit den durch Nitrieren von 5- oder 7-Nitrochinolin gewonnenen Präparaten. Die von CLAUS und HARTMANN beschriebenen Derivate des angeblichen 5,8-Dinitrochinolins sind aus der Literatur zu streichen; das von ihnen verwendete Material

Digitized by Google

bestand wahrscheinlich vorwiegend aus 6,8- und zum kleinen Teil aus 5,7-Dinitrochinolin. — Das „*5-Nitro-8-aminochinolin*“ (F. 184°) ist unreines, bei 194° schm. *6-Nitro-8-aminochinolin* gewesen; die richtigen FF. für das *Acetylderivat* und das *Jodmethylat* dieser Base sind 224° und 176°; das „*5-Nitro-8-bromchinolin*“ (F. 137°) war im wesentlichen *6-Nitro-8-bromchinolin* vom F. 164°.

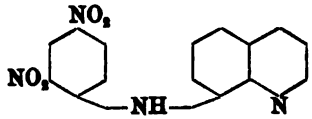
Das *3,4-Dinitroanilin* wurde nach WENDER durch Behandeln von m-Nitroacetanilid mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte dargestellt; beim Umkrystallisieren des durch W. gefällten Prod. aus A. erhält man zunächst mit etwa 45% Ausbeute bei 186—187° schm. Nadeln des *2,3-Dinitroacetanilids* und dann beim Eindampfen der Mutterlaugen u. Umlösen des Rückstandes aus Bzl. oder Toluol, neben geringen Mengen *2,5-Dinitroacetanilid*, mit ca. 25% Ausbeute das *3,4-Dinitroacetanilid*. — 5 g des letzteren ergaben bei der SKRAUPschen Rk. unter Oxydation mit Pikrinsäure 2 g *5,6-Dinitrochinolin* in Nadeln vom F. 183° (aus A.). — Das bei der erwähnten Kondensation ebenfalls zu erwartende 6,7-Dinitrochinolin war nicht nachzuweisen. — Ebenso wie alle anderen Dinitrochinoline reagiert das 5,6-Dinitroderivat nicht mit CH_3J, vereinigt sich aber mit Dimethylsulfat bei kurzem Erhitzen auf 150°, und durch Umsetzen mit KJ gewinnt man dann das gesuchte *Jodmethylat*, $C_9H_5O_4N_3$, CH_3J, in dunkelrot schillernden Blättern (aus W.), die bei 125—126° verpuffen. — Als das *2,3-Dinitroacetanilid* der SKRAUPschen Rk. unterworfen wurde, bildete sich unter stürmischer Entw. brauner Dämpfe *o-Dinitrobenzol*; dagegen gelang die Synthese des *7,8-Dinitrochinolins*, wenn auch mit geringer Ausbeute, bei Anwendung von *2,3-Dinitroanilin* unter Benutzung von Pikrinsäure als Oxydationsmittel; dunkelgelbe Warzen, die nach mehrfachem Umlösen aus Bzl. oder A. bei 221—223° schm. und bei der Sublimation hellgelbe Nadeln lieferten. Das Prod. erwies sich als identisch mit dem bei der Nitrierung des 7-Nitrochinolins entstehenden Derivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1735—42. 23/5. [April.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

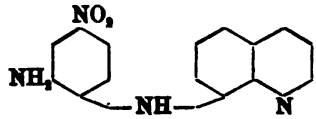
W. Meigen, *Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen.* (In Gemeinschaft mit **H. Garbs, W. Merkelbach** und **G. Wichern.**) In gleicher Weise, wie mit anderen primären Aminen kondensiert sich 1,4-Dinitrochlorbenzol mit Aminochinolinen. Die entsprechenden im Benzolkern amidierten Chinoline wurden aus den Nitrochinolinen u. diese nach bekannten, aber etwas modifizierten Verf. aus p-Nitroanilin nach der SKRAUPschen Synthese (*p-Nitrochinolin*), aus m-Nitroanilin ebenso (*m-* und *ana-Nitrochinolin*) oder durch Nitrieren von Chinolin (*o-* und *ana-Nitrochinolin*) dargestellt. Die Reduktion wurde stets mit Zinnchlorür ausgeführt.

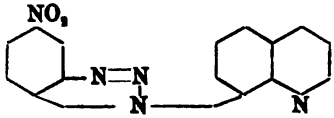
Die Kondensationen mit *o-Aminochinolin* wurden so ausgeführt, daß 1 Mol. Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. o-Aminochinolin zusammengeschmolzen und bis zum Festwerden der M. auf dem Wasserbad erhitzt wurden. — *o-Chinolyl-o,p-dinitrophenylamin*, $C_{15}H_{10}O_4N_4$ (I.). Orangefarbige Nädelchen aus Xylol. F. 266°; ll. in Nitrobenzol, swl. in Lg., A. und W. Bildet mit starken SS. Salze, die durch W. gespalten werden. — $(C_{15}H_{10}O_4N_4HCl)_2PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln, die sich beim Kochen mit W. zers. F. über 280°. — *o-Chinolyl-o-amino-p-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{13}O_2N_4$ (II.). Durch Reduktion der vorstehenden Dinitroverb. mit Schwefelammonium. Feine, braune Nadeln aus Xylol. F. 231°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in SS. — $C_{15}H_{13}O_2N_4$, HCl. Feine Nadeln. — $(C_{15}H_{13}O_2N_4, HCl)_2PtCl_4$. Braungelbe, derbe Krystalle. F. 276°. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$. Durch Kochen mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 26 Tln. Eg. Gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 172°. — *o-Chinolyl-p-nitrophenylazimid*, $C_{15}H_9O_2N_5$ (III.). Aus der salzsauren Lsg. der vorstehenden Aminonitroverb. mit Natriumnitrit. Gelbliche Nadelbüschel aus Xylol. F. 274°; unl. in den meisten Lösungsmitteln. Die Salze

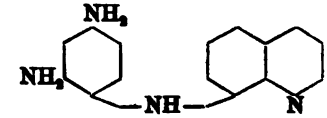
Digitized by Google

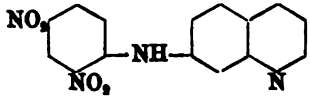
mit starken SS. werden durch W. leicht wieder gespalten. — *o-Chinolyl-o,p-diamino-phenylamin*, $C_{15}H_{14}N_4 + H_2O$ (IV.). Aus der Dinitroverb. durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Gelbgrüne Nadelbüschel aus verd. A. F. 129°. Zers. sich schon bei 100° allmählich.

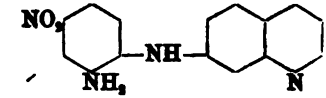
I. 

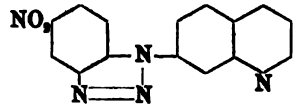
II. 

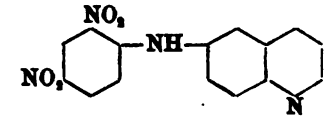
III. 

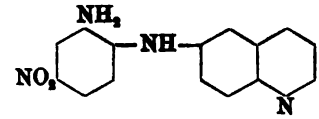
IV. 

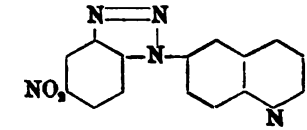
V. 

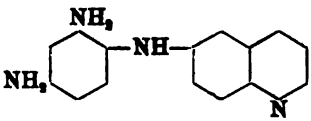
VI. 

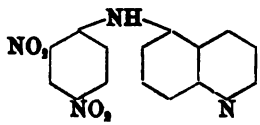
VII. 

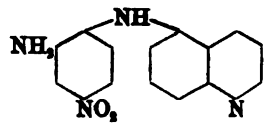
VIII. 

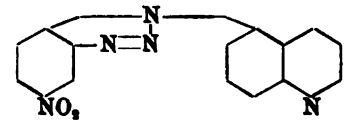
IX. 

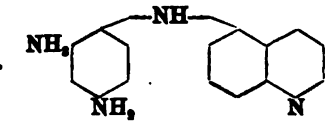
X. 

XI. 

XII. 

XIII. 

XIV. 

XV. 

Aus *m-Aminochinolin* wurde analog dargestellt: *m-Chinolyl-o,p-dinitrophenylamin*, $C_{15}H_{10}O_4N_4$ (V.). Braungelbe, blumenkohlartige Drusen mit Xylol. F. 204°. — *m-Chinolyl-o-amino-p-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$ (VI.). Aus der Dinitroverb. durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium. Dunkelrote Nädelchen; l. in A., unl. in den meisten Lösungsmitteln. F. 215°. — *m-Chinolyl-p-nitrophenylazimid*, $C_{15}H_9O_2N_5$ (VII.). Aus der salzsauren Lsg. der vorstehenden Aminonitroverb. mit Natriumnitrit. Weiße Krystalle aus starker Salzsäure oder Eg. F. 290°.

Aus *p-Aminochinolin* und Dinitrochlorbenzol entsteht beim Kochen in alkoh. Lsg. mit Natriumacetat: *p-Chinolyl-o,p-dinitrophenylamin*, $C_{15}H_{10}O_4N_4$ (VIII.). Rote Nadeln aus Xylol. F. 217°; ll. in Eg. — $(C_{15}H_{10}O_4N_4HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — *p-Chinolyl-o-amino-p-nitrophenylamin* (IX.). Aus der Dinitroverb. beim Erwärmen mit Schwefelammonium. Rotes Pulver. F. 215°; ll. in verd. H_2SO_4; swl. in den

Digitized by Google

meisten Lösungsmitteln. — *p-Chinolyl-p-nitrophenylazimid*, $C_{15}H_9O_2N_5$ (X.). Aus dem Nitramin in verd. HCl mit Natriumnitrit. Weiße Nadeln aus Xylol. F. 274°. — *p-Chinolyl-o,p-diaminophenylamin*, $C_{15}H_{14}N_4$ (XI.). Aus der Dinitroverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver u. Salzsäure. Silbergraue Nadeln aus verd. A. F. 173°; ll. in A., swl. in Ä.

Beim Zusammenschmelzen von *ana-Aminochinolin* und Dinitrochlorbenzol oder im Rohr bei 120° entsteht: *ana-Chinolyl-o,p-dinitrophenylamin*, $C_{15}H_{10}O_4N_4$ (XII.). Gelbrote Nadeln aus Xylol. F. 211°; l. in Nitrobenzol, wl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in verd. SS. — $C_{15}H_{10}O_4N_4$, HCl. Gelbe Nadeln aus h., konz. Salzsäure. — $(C_{15}H_{10}O_4N_4HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{10}O_4N_4 \cdot CH_3J$. Entsteht mit Jodmethyl im Rohr bei 100°. Gelbe Nadeln aus W. F. 164°. Bei 150° Dunkelfärbung. Die wss. Lsg. gibt mit Alkali einen violetten Nd., der anscheinend die Ammoniumbase darstellt. *ana-Chinolyl-o-amino-p-nitrophenylamin*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$ (XIII.). Durch Reduktion der Dinitroverb. mit alkoh. Schwefelammonium. Braune Nadeln aus Xylol. F. 232°; wl. in Xylol, Nitrobenzol, Chlf. u. Ä., sll. in A., sll. in Eg. Das Chlorhydrat ist wl. — $(C_{15}H_{12}O_2N_4HCl)_2PtCl_4$. Bräunliche Blättchen. F. 276°. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$. Hellgelbe Kryställchen aus verd. A. F. 215°. — *ana-Chinolyl-p-nitrophenylazimid*, $C_{15}H_9O_2N_5$ (XIV.). Aus der Aminonitroverb. in verd. HCl mit Natriumnitrit. Weiße Nadelbüschel aus W. F. 227°. — *ana-Chinolyl-o,p-diaminophenylamin*, $C_{15}H_{14}N_4$ (+ H_2O) (XV.). Entsteht aus der Dinitroverb. durch Reduktion mit Eisenpulver u. Salzsäure. Gelbgrüne Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus verd. A. F. 191°. Bildet mit SS. gelbgefärbte Salze. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 472—88. 29/4. Freiburg i. Br. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Muraro, *Löslichkeit der echten und falschen Chinintannate.* (Vgl. SPICA, PAZIENTI, Atti R. Ist. Veneto 1907; BIGINELLI, Gaz. chim. ital. 37. II. 205; C. 1907. II. 2063 u. 1908. I. 418.) Vf. stellte Löslichkeitsverss. mit folgenden zwei echten (I. und II.) und einem unechten (III.) Chinintannat an: I. Die *Verb.* $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_{14}H_{10}O_9$, $4H_2O$. B. beim Eingießen einer alkoh. (95%ig.) Lsg. von 1 Teil Tannin in eine alkoh. Lsg. von 1 Teil Chinin. Leichtes, schmutzigweißes Pulver. II. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_2$, $8H_2O$. B. wie bei I. aus 2 Teilen Tannin und 1 Teil Chinin. Weniger leichtes Pulver von schmutzigweißer Farbe. III. $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_5$, $14H_2O$. B. beim Eingießen einer wss. Lsg. von 2 Teilen Tannin in eine wss. Lsg. von 1 Teil Chinindisulfat. Der ausgewaschene Nd. wird schließlich im Doppelten seines Volumens W. bei ca. 70° geschmolzen und bei 30° an der Luft getrocknet. Strohgelbes Pulver. — Die echten Tannate sind in W. unl. (nur Spuren von Tannin konnten in der Lsg. nachgewiesen werden), in HCl (1 und 3%ig) bilden sie das Dichlorhydrat des Chinins, es löst sich daher so viel, als der anwesenden HCl entspricht, beide Salze verhalten sich gleich und haben ca. gleiche Löslichkeit. Die falschen Tannate sind etwas l. in W., in HCl weniger l. wie die echten, das Löslichkeitsverhältnis beider ist in bezug auf das Chinin ca. 1 : 2,3 in 1%ig. HCl und 1 : 4,7 in 3%ig. (d. h. in 100 g HCl lösen sich 1 Teil Chinin von falschem und 4,7 Teile von echtem Tannat). Die echten Tannate haben das Bestreben, basischer zu werden, die falschen dagegen, in tanninreichere überzugehen. Durch langes Auswaschen von falschem Tannat wurde ein Prod. erhalten, dessen Zus. ungefähr der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4)_2 \cdot (C_{14}H_{10}O_9)_7 \cdot 22H_2O$ entspricht. (Boll. Chim. Farm. 47. 255—58. April 1908. [Dezember 1907]; Gaz. chim. ital. 38. I. 427—30. Lab. der Firma C. ERBA.) HEIDUSCHKA.

Hermann Leuchs, *Zur Kenntnis der Strychnosalkaloide. I. Mitteilung: Oxydation des Brucins und Strychnins nach einer neuen Methode.* Die Methode besteht in der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlsg. (vgl. FRANZ SACHS, Ber.

Digitized by Google

Dtsch. Chem. Ges. 34. 497; C. 1901. I. 685); sie gestattet die Verarbeitung der freien Alkaloide, die Anwendung einer beliebig niedrigen Temperatur u. bietet den Vorteil, daß die entstandenen sauren Oxydationsprodd. als unl. Kaliumsalze ausfallen und so der weiteren Einw. des Oxydationsmittels entzogen werden. — Vf. erhielt auf diese Weise zwei krystallisierte, einheitliche SS. in ca. 25% Ausbeute, die er Brucinonsäure und Strychninonsäure nennt, und die sich von der Formel des zugehörigen Alkaloids durch einen Mehrgehalt von O_4 und ein Minus von H_4 unterscheiden; er nimmt an, daß der eingetretene O zur B. von zwei Carboxylgruppen unter Sprengung einer Doppelbindung —CH=CH— verwendet, und daß andererseits durch Wegoxydation von H_2 eine —CHOH-Gruppe in eine Ketogruppe umgewandelt wird; Vf. ist nämlich der Ansicht, daß das vierte, bezw. zweite O-Atom von Brucin, bezw. Strychnin, für das TAFEL (LIEBIGS Ann. 301. 293; C. 98. II. 718) eine ätherartige Bindung als wahrscheinlich annahm, in Form einer sekundären Alkoholgruppe vorliegt. — Durch eine etwas schwächere Oxydation erhielt Vf. außer den genannten noch zwei andere SS. in geringerer Ausbeute, die sich von obigen durch ein Mehr von H_2 unterscheiden u. deshalb Dihydrobrucinonsäure und Dihydrostrychninonsäure genannt werden; sie enthalten auch zwei Carboxylgruppen, dürften aber an Stelle der Ketongruppe noch die Alkoholgruppe besitzen.

Brucinonsäure, $C_{22}H_{24}O_8N_2$. B. beim Eintragen von 27 g $KMnO_4$ (= 10 Äquivalenten O) in eine Lsg. von 20 g wasserfreiem Brucin in 500 ccm Aceton bei 0°; in einer Ausbeute von 4—4,6 g, was ca. 25% entspricht, da $1^1/_2$—3 g des unveränderten Alkaloids zurückgewonnen werden; die S. wurde durch Umkrystallisieren aus h. W. + Essigester gereinigt; aus h. W., darin l. ca. 1 : 100, farblose Prismen, die beim Trocknen an der Luft nur langsam konstantes Gewicht annehmen; zur Lsg. gebraucht die S. 1 Äquivalent $^1/_{10}$-n. NaOH, sie läßt sich als einbasische S. mit Phenolphthalein oder Lackmus als Indicator titrieren; $[\alpha]_D^{20}$ = ca. —48,5° (gel. in der ber. Menge $^1/_{10}$-n. NaOH); F. der wasserhaltigen S. 175—180° (korr. 178—183°); die bei 105° getrocknete oder aus A. oder Eg. krystallisierte S. sintert schwach von 225° an, färbt sich gelblich und schm. bei ca. 260° (korr. 266°) unter Gasentw. und Braunfärbung. Die S. ist ll. in Na_2CO_3, unl. in verd. SS., in kons. HNO_3 l. mit roter Farbe, wie Brucin selbst; kaum l. in PAe., swl. in Ä., Toluol, Bzl., swl. in Essigester, sll. in Aceton, Chlf., Eg.; in h. A. l. ca. 1 : 100, krystallisiert daraus in der Kälte in kleinen Prismen, die scheinbar Krystallalkohol enthalten; die S. hat bitteren Geschmack u. ist völlig ungiftig; das Pb-Salz krystallisiert aus h. W. in glänzenden, farblosen Prismen. — *Brucinonsäuremonoäthylester*, $C_{24}H_{28}O_8N_2$, B. durch kurzes Aufkochen der Brucinonsäure mit 3%ig. alkoh. HCl; aus 35 Tln. absol., h. A. umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, enthält der Ester wahrscheinlich Krystallalkohol, den er bei 105° abgibt; aus A. schief abgeschnittene Prismen, F., auch nach dem Trocknen, 130—132° unter Dampfentw., aus Bzl. sechseitige Tafeln; die aus Eg. abgeschiedene Substanz schm. bei 161—163°; der Ester ist sll. in Chlf., ll. in Aceton, sll. in der Hitze in Bzl., Eg., Essigester u. W., unl. in k. Natriumcarbonat und Lauge. — *Dihydrobrucinonsäure*, $C_{22}H_{26}O_8N_2$. B. bei der Oxydation von 20 g Brucin mit 13,5 g $KMnO_4$ (= 5 Äquivalenten O) in der oben angegebenen Weise in einer Ausbeute von 0,8—1 g (= ca. 5%); daneben wurden 1,5—2 g der S. vom F. 175° isoliert; bisweilen wurde die Dihydrosäure auch bei der obigen Anordnung in geringer Menge erhalten. Zur Lsg. und Neutralisation gebraucht die Dihydrosäure ca. 1 Äquivalent $^1/_{10}$-n. NaOH; eine 4,3%ig. Lsg. der S. in $^1/_{10}$-n. NaOH drehte überhaupt nicht; beim Verringern der Konzentration auf 2,7% wurde eine Rechtsdrehung von 0,17° beobachtet, der $[\alpha]_D$ = +6,3° entspricht; umgekehrt bewirkte die Vergrößerung der Konzentration Linksdrehung: eine 17,8%ig. Lsg. in der ber. Menge $^1/_1$-n. NaOH und H_2O drehte im 1 dcm-Rohr —2,59° ($[\alpha]_D^{20}$ = ca. —14,6°), eine 16,1%ig. Lsg. —2,38° ($[\alpha]_D^{20}$ =

Digitized by Google

ca. —14,8°). Die S. ist l. in Na_2CO_3, unl. in verd. SS., in kons. HNO_3 l. mit rotgelber Farbe; sie schmeckt bitter; bei 300° beginnt sie, sich gelb zu färben, und schm. gegen 315° (korr.) unter Zers.; swl. in W. und den meisten organ. Mitteln; aus h. A. (darin swl.) kurze Prismen, aus 120 Tln. h. Eg. mkr. Nadeln; das Cu-Salz bildet kleine Prismen.

Die Oxydation des Strychnins wird durch seine geringe Löslichkeit in Aceton erschwert; die Verss. wurden nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Beim Schütteln von 20 g Strychnin in 800 ccm Aceton u. Zufügen von im ganzen 29 g $KMnO_4$ (= 9 Äquivalenten O) wurden 3,7 g = 15—18%, bezw. 22—26% unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen, unveränderten Base an *Strychninonsäure*, $C_{21}H_{20}O_6N_2$, gewonnen; sie bildet aus 170 Tln. h. W. schief abgeschnittene Prismen, die, an der Luft getrocknet, $2H_2O$ enthalten, das bei 105° abgegeben wird; sie ist l. in 1 Äquivalent $^1/_{10}$-n. NaOH, wodurch sie auch neutralisiert wird; $[\alpha]_D^{20}$ = ca. —43,3° (gel. in der ber. Menge $^1/_{10}$-n. NaOH); sie ist unl. in PAe. u. Ä., sl. in Chlf., ll. in Eg.; in A., Essigäther, Bzl., Aceton ist sie in der Kälte zuerst zll., fällt aber nach einiger Zeit oder beim Kochen in einer wl. (wasserfreien?) Form wieder aus; die wasserfreie S. schm. bei 259—261° (korr. 265—267°) unter Zers., die wasserhaltige sintert von 235° an und färbt sich gelb; in verd. Mineralsäuren ist sie unl., in kons. HNO_3 l. mit schwach gelber Farbe; sie schmeckt bitter und ist nicht giftig. — Bei der Darst. dieser S. wurden noch 0,15—0,2 g der *Dihydrostrychninonsäure*, $C_{21}H_{22}O_6N_2$, als in W. fast unl., feiner Nd. erhalten; durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit S. gereinigt, krystallisiert sie in farblosen, winzigen, rechteckigen Tafeln; sie wurde über H_2SO_4 u. dann bei 105° getrocknet; $[\alpha]_D^{20}$ = +4,3° (in 3,5%ig. Lsg. in $^1/_{10}$-n. NaOH); die S. ist in den meisten organ. Mitteln swl., in h. Eg. wl.; F. unter Zers. gegen 315° (korr.), doch sintert sie schon von 300° an und färbt sich braun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1711—20. 23/5. [12/5.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Emil Maass, *Beiträge zur Kenntnis des Cytisins.* Über die Konstitution des Alkaloids aus dem Goldregen (*Cytisus laburnum*) ist bisher nur wenig bekannt; nachstehende Verss. bestätigen die schon früher (vgl. z. B. FREUND, FRIEDMANN, B. **34**. 615; C. **1904**. I. 837) gemachte Annahme, daß eines der beiden N-Atome in Form einer Iminogruppe vorhanden ist. — Tropft man in eine alkoh. *Cytisin*lsg. *Schwefelkohlenstoff* ein, so fällt bei genügender Konzentration fast quantitativ das *cytisinyldithiocarbaminsaure Cytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2 \cdot CS \cdot SH$, $C_{11}H_{14}ON_2$, als weißer Nd. aus, während man in verdünnteren Lsgg. nur allmählich Nadelbüschel erhält, die in feuchtem Zustande sich leicht bräunen. Die reine Verb. schmilzt bei 197—198° und zers. sich bei 200°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Lg., Aceton, Chlf.; das Cu-Salz bildet rotbraune Flocken, das Hg-Salz ist weiß und kristallinisch, das ebenfalls weiße Ag-Salz schwärzt sich beim Erwärmen rasch. — Kons. HCl spaltet das Dithiocarbaminat in Cytisinchlorhydrat und CS_2. — Das nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellte *Benzoylcytisin*, $C_{11}H_{13}ON_2(COC_6H_5)$, ist in Ä. unl. und muß deshalb mittels Chlf. ausgeschüttelt werden; beim Verdunsten der Lsg. hinterbleibt es als zähes, sich im Vakuum zu einer schaumigen, stark lichtbrechenden M. aufblähendes Öl, die sich unter absol. Ä. langsam in ein krystallinisches Pulver bezw. in derbere Krystalle verwandelt; F. 116°; ll. in W., A., Chlf., Aceton, unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1635—37. 23/5. [7/5]. Berlin. Chem. Inst. d. Kriegsakad.) STELZNER.

J. T. Wood, *Die Verbindungen von Gelatine und Tannin.* Bei Zusatz einer 2%ig. Gelatinelsg. (WOOD, TROTMANN, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 1071; C. **1905**. I. 263) zu Tanninlsgg. entsteht die Maximalfällung, wenn ca. 6-mal soviel Tannin wie Gelatine vorhanden ist. Der Nd. enthält 25% Gelatine u. 75% Tannin, gibt

Digitized by Google

aber beträchtliche Mengen Tannin an h. W. ab. Die Zus. des Nd. hängt von der Zeit ab, da er erst nach 24 Stdn. die größte Menge Tannin aufgenommen hat, u. ferner von der Temperatur, da in der Hitze mehr Tannin als bei gewöhnlicher Temperatur gefällt wird. Die *Verb. von Gelatine und Tannin* ist im trockenen Zustande eine mürbe, gelbbraune M., die in h. W. zu einem sehr zähen, zu feinen Fäden ausziehbarem Material zusammenschmilzt, das in einer Eisenalaunlsg. nur wenig blau angefärbt wird; beim Kochen mit Magnesiumoxyd scheint sie völlig zers. zu werden. Hiernach ist es nicht richtig, daß Gelatine durch Tannin nur in alkal. Lsg. u. in Ggw. von Luftsauerstoff unl. gemacht wird (LUMIÈRE, SEYEWETZ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 600; C. **1906**. II. 919). Das Chromieren der Gelatine hat keinen Einfluß auf die Absorption des Tannins. Die beim Chromieren der Gelatine fixierte Menge Chrom hängt von der Konzentration und der Zus. des basischen Chromsalzes ab. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 384—87. 30/4. [25/3.*].)

FRANZ.

Physiologische Chemie.

Paul Rasenack, *Über die Süßstoffe des Eupatorium Rebaudianum und des Süßholzes*. Das Eupatorium Rebaudianum Bertoni (REBAUDIS Wasserdosten) gehört zur Familie der Kompositen, Abteilung Eupatoriaceen); die Pflanze kommt auf den hochgelegenen Kampflächen des Gebirgszuges Amambay vor und wird von der dortigen Guaranibevölkerung Caá-hêé oder azuca-cáa oder eira-cáa genannt. Fast alle Teile der Pflanze, besonders die Blätter, haben einen süßen Geschmack. Der Süßstoff wurde durch Ausziehen der Pflanzenteile mit A., Fällen des Filtrats mit Ä. und Auswaschen des Nd. mit Ä. erhalten. Das Rohprod. wird durch Methylalkohol gereinigt, aus dem es sich in feinen, weißen Nadeln abscheidet. Blätter enthalten 20—26% an rohem Süßstoff. Die Nadeln sind ll. in W., A., Amylalkohol, wl. in Methylalkohol, Aceton, fast unl. in Ä., Bzl. und anderen KW-stoffen; bis 180° bleiben sie beständig, bei 180—190° ballen sie sich zusammen, färben sich gelblich, erweichen und schmelzen unter Zers. und Gasentw. bei etwa 200—210° zu einer dunklen Fl. Die Zus. des Süßstoffes entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{43}H_{72}O_{21}$. Während Glycyrrhizin, bezw. seine Ammoniumverbb. in wss. Lsg. durch Lsgg. der Salze von Schwermetallen, sowie durch Aluminiumacetat, $BaCl_2$, $CaCl_2$ gefällt wird, wird die Lsg. des Eupatoriumsüßstoffes durch diese Salze nicht verändert; der Süßstoff wird auch nicht durch H_2SO_4 — im Gegensatz zu Glycyrrhizin — gefällt und bildet keine charakteristischen NH_4-Salze. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 spaltet sich der Süßstoff in ein in W. schwer l. Prod. u. Glucose. Das schwer l. Prod. ist geschmacklos, bildet mkr. kleine Prismen, F. 226—227°, von der Zus. $C_{30}H_{40}O_5$; es scheint den Charakter einer S. zu besitzen. — Der in den Methylalkoholmutterlaugen verbleibende *Gerbstoff* des Eupatoriums gibt mit Eisenalaunlsg. einen grünen, bei Ggw. von Alkali einen schwarzbraunen Nd. — In den Blättern ist noch ein Harz enthalten, das selbst in größeren Mengen sd. A. sehr schwer löslich ist.

Zum Vergleich mit dem Süßstoff des Eupatorium Rebaudianum hat Vf. die *Süßstoffe der Süßholzwurzel* untersucht und teilt seine bei der Darst. nach älteren Methoden gemachten Erfahrungen mit. Es wurde aus dem sauren glycyrrhizinsauren Ammonium das Bleisalz und aus diesem durch H_2S die freie S. dargestellt und analysiert. Nach seinen Analysen kommt der *Glycyrrhizinsäure* (Glycyrrhizin) die Formel $C_{44}H_{66}O_{19}$ zu. Die von einzelnen im Glycyrrhizin gefundenen geringen Mengen von N gehören Verunreinigungen des Prod. an. Verfährt man bei der Darst. der Glycyrrhizinsäure auf k. Wege, so gelingt es, die Verb. in zweierlei

Digitized by Google

Krystallformen (Prismen oder Blättchen) rein zu isolieren (vgl. auch Arch. der Pharm. 245. 97; C. 1907. I. 1799). — Vf. konnte im Süßholz Saccharose nachweisen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 420—43. Mai.) PROSKAUER.

J. Weisberg, *Über eine linksdrehende Substanz, gefunden in den verdorbenen Rüben.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 25. 511; C. 1908. I. 677.) In dem Saft mehr oder minder verdorbener Rüben ist eine in ihren Eigenschaften mit der Parapektinsäure von FRÉMY übereinstimmende, aber linksdrehende S. enthalten, die aus dem Pektin mit der fortschreitenden Zers. der Rüben entsteht, durch Bleiessig u. Kalk gefällt wird u. bei längerem Erhitzen mit HCl oder H_2SO_4 Arabinose u. Galaktose bildet. Vf. nennt diese S. *l-Parapektinsäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 601—4. 20/5.) DÜSTERBEHN.

J. Lewkowitsch, *Carapaöl.* Vf. untersuchte das aus Carapa grandiflora durch Kälte und h. (150° F.) Pressung mittels Druck von 150 Atmosphären erhaltene Öl und erhielt folgende Zahlen: $D.^{40}_{40}$ 0,9171, bezw. 0,9215, $D.^{15,5}_{15,5}$ 0,9261, bezw. 0,9306, E. 8°, bezw. 10°, F. 15—23°, bezw. 20—30°, VZ. 198,1, bezw. 201,8, Jodzahl 83,7, bezw. 72,6, REICHERT-MEISSLsche Zahl 3,75, bezw. 3,83, Unverseifbares 3,75, bezw. 1,59%. Die Merkmale der unl. Fettsäuren waren: Fettsäuren + Unverseifbares 94,03 u. 92,93%, F. 34,9 u. 38,9°, Neutralisationswert 202,3 u. 202,4, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 277,3 u. 277,1. Die unl. Fettsäuren bestehen daher aus: fl. SS. (Pb-Salze in Ä. l.) 72,82 u. 64,62%, feste SS. (Pb-Salze in Ä. unl.) 26,47 u. 34,93%, Jodzahl der fl. Fettsäuren 94,74 u. 94,71, der festen Fettsäuren 8,8 u. 9,97. Die festen SS. bestanden zu 3,15, bezw. 6,6% aus Stearinsäure vom F. 65,6°. Das optische Drehungsvermögen des kalt gepreßten Öles betrug 2°4′ im 100 mm-Rohr. — Öl wie Ölkuchen besaßen intensiv bitteren Geschmack. (The Analyst 33. 184—87. Mai.) DITTRICH.

Thos. A. Henry u. S. J. M. Auld, *Das Vorkommen cyanhaltiger Glucoside in Futtermitteln.* In einer Reihe von Unterss. über die „Cyanbildung in Pflanzen" haben DUNSTAN, HENRY und AULD (Proc. Royal Soc. London 78. Serie B. 152; C. 1906. II. 893) in zahlreichen Pflanzen das V. von Glucosiden der Cyanwasserstoffsäure nachgewiesen. Da nun stets auch glucosidspaltende Enzyme vorhanden sind, u. da ferner einige dieser Pflanzen selbst oder aus diesen gewonnene Prodd. als Futtermittel verwendet werden, so hat es ein Interesse, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine solche Verwendung ohne Schaden erfolgen kann. Die Isolierung der in einem Material vorhandenen Cyanwasserstoffsäure zwecks ihrer Best. kann nicht durch Enzymspaltung bewirkt werden, da die hierbei entstehende Glucose eine hemmende Wrkg. auf die Rk. ausübt. Durch vergleichende Verss. läßt sich zeigen, daß, wenn das Glucosid durch sein Enzym zu ca. 49% gespalten wird, unter denselben Bedingungen durch steigende Mengen zugesetzter Glucose die Spaltung auf ca. 14% vermindert werden kann; im Verhältnis hierzu besitzen Rohrzucker, Fruchtzucker u. Ammoniumsulfat nur eine geringe, Invertzucker eine mittlere Wrkg. Dagegen führt eine partielle Isolierung des Glucosids und darauf folgende Zers. mit sd. Mineralsäuren zum Ziel; hierbei zerkleinert man möglichst schnell das zu untersuchende Material, extrahiert eine abgewogene Menge im Soxleth mit A., verdampft den A. auf dem Wasserbade und destilliert den Rückstand mit ca. 50 ccm W. und 10 ccm 10%ig. HCl oder H_2SO_4; das Destillat wird mit etwas überschüssigem Natriumdicarbonat versetzt und mit Jodlsg. bis zur B. einer schwach gelben Färbung titriert.

Nach diesem Verf. konnten im Leinsamen, in den Bohnen von Phaseolusarten, in Cassava und im Samen des Parakautschukbaumes (DUNSTAN, Proceedings Chem.

Digitized by Google

Soc. **23**. 168; C. **1906**. II. 1431) relativ große Mengen Cyanwasserstoff nachgewiesen werden. Wenn nun trotzdem beispielsweise Leinölkuchen ungefährlich ist, so erklärt sich dies wohl dadurch, daß das Enzym bei 60°, der Temperatur des Abpressens, zerstört worden ist; in ähnlicher Weise können auch die Bohnen von Phaseolus lunatus durch Abkochen unschädlich gemacht werden, obgleich damit keine Verminderung des Gehaltes an Cyanwasserstoff, wie TATLOCK u. THOMSON (The Analyst **31**. 249; C. **1906**. II. 1012) behauptet haben, verbunden ist. Hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß das Verhalten dieser Glucoside im Darm unbekannt ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 428—32. 15/5. [6/4.*] London.) FRANZ.

Paul Klempin, *Studien über das amylolytische Enzym im Hafer*. Das Optimum der Wrkg. des in Form eines Glycerinextraktes dargestellten amylolytischen Haferfermentes liegt etwa zwischen 40—70°. Hohen Temperaturen gegenüber ist das Ferment sehr resistent; erst bei 90—95° wird es vollständig wirkungslos. — Verdauungsverss. mit Stärke ergeben, daß das Ferment der SCHÜTZ-BORISSOWschen Regel folgt. (Biochem. Ztschr. **10**. 204—13. 26/5. [10/4.] Berlin. Physiolog. Inst. d. Kgl. tierärztl. Hochschule.) RONA.

M. Nierenstein u. **T. A. Webster**, *Weiße Mangrove von der Westküste Afrikas*. In einer solchen Rinde war Catechingerbstoff nachzuweisen, der allmählich eine „Blume" gab, die aber nicht, wie üblich, aus Ellagsäure (NIERENSTEIN, Collegium **1905**. 197; C. **1905**. II. 527) bestand, sondern aus einer gelben, wahrscheinlich zu den Flavonen gehörigen Substanz. Da in der Rinde kein Zucker gefunden wurde, so ist der Gerbstoff nicht in Form eines Glucosids, sondern vermutlich in Verb. mit der gelben Substanz vorhanden. Die Zus. der Rinde in % war (die in Klammer stehenden Werte beziehen sich auf eine rote Mangroverinde gleicher Herkunft): W. 10,42 (10,42); Gerbstoff 22,8 (9,10); organische Nichtgerbstoffe 3,06 (13,64); unorganische Nichtgerbstoffe 2,95 (2,52); unl. bei 100° 62,77 (64,32). Der N-Wert (Collegium **1907**. 244; C. **1907**. II. 642) betrug 546 (476); der Rohfasergehalt (HENNEBERG) 42,78% (62,30%), die Asche 3,89% (4,69%); l. in KOH u. H_2SO_4 waren 53,33% (33,01%). Mit $FeCl_3$ gab weiße Mangrove eine blaugrüne, rote Mangrove eine grüne Färbung; außerdem unterschieden sich beide Rinden in der Art der Ndd., die sie mit verschiedenen Chemikalien gaben. Färbende Eigenschaften waren bei der roten Mangrove nicht deutlich wahrnehmbar, während weiße Mangrove gegenüber verschiedenen Beizen ausgesprochenes Färbevermögen besaß. Es entspricht dies einer Beobachtung NIERENSTEINS (Chem.-Ztg. **30**. 1101; C. **1906**. II. 1783), nach der solches Färbevermögen nicht den verschiedenen Gerbsäuren, sondern den diese begleitenden färbenden Bestandteilen zukommt. Für die gelbe Substanz der weißen Mangrove schlagen Vff. den Namen „Laguncurin" vor; sie gibt in 1%ig. Lsg. mit Eisen eine olivgrüne, mit Cu eine helle olivgrüne, mit Bi eine gelbe Färbung etc. Infolge der Abwesenheit von Phlobaphenen eignet sich weiße Mangroverinde zum Gerben von Buchbinderleder. (Quart. Journ. of the Inst. of Commer. Research in the Tropics **3**. Nr. 6; Collegium **1908**. 161—64. 16/5.) RÜHLE.

P. A. Levene und **John A. Mandel**, *Zur Chemie der Lebernucleoproteide*. 1. Mitteilung. *Über die Guanylsäure*. Vff. konnten aus dem Nucleoproteid der Leber eine Substanz gewinnen, die als *β-Guanylsäure* von BANG betrachtet werden könnte. Zur Darst. der Substanz wurde das Nucleoproteid in 2%ig. KOH über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann im sd. Wasserbade ½ Stde. am Rückflußkühler erhitzt, die Lsg. neutralisiert, bei 35° eingeengt, der gelatinöse Nd. durch wiederholtes Lösen in h. W. u. Ausscheidung beim Abkühlen gereinigt. Oder man macht die Lsg. des Nd. mit NH_3 alkal. und fällt mit A. — Der Körper

Digitized by Google

ist ähnlich, aber nicht identisch mit der BANGschen Guanylsäure. Ist ll. in verd. Alkalien und SS. Ammoniakalische Ag-Lsg., wie FEHLINGsche Lsg. werden nicht reduziert. — 0,75 g Substanz, in 50 ccm einer 3%ig. H_2SO_4 gel., dreht im 18,94 mm-Rohr +0,20°. Die Lsg., bei 150° 4 Stdn. erhitzt, dreht —0,96°. Zus.: C 36,35%, H 4,95%, N 18,65, 16,9, 18,47%, P 6,15, 7,2, 7,4%, O 33,9%; Asche ca. 20%. — Bei der Spaltung mittels des Essigsäure-Bleizuckerverf. ließ sich Guanin gewinnen. Die üblichen Pyrimidinbasen kommen darin nicht vor; Hexosen ebenfalls nicht, hingegen Pentosen, wahrscheinlich ein Gemisch von l-Arabinose u. l-Xylose. Das Osazon war ll. in verd. A., F. 159—160°. (Biochem. Ztschr. **10**. 221—28. 26/5. [14/4.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. med. Research. New-York. Univ. u. Bellevue Hosp. Medic. College.) RONA.

Emil Abderhalden, *Zur Frage des Albumosegehaltes des Gesamtblutes, des Plasmas und des Serums.* Die vom Vf. gegen FREUND geäußerten Einwände sind durch dessen Erwiderung (Biochem. Ztschr. **7**. 361; C. **1908**. I. 2186) nicht im geringsten entkräftet, auch hat FREUND keinen sachlich begründeten Einwand gegen Vfs. Unters. über den Albumosengehalt des Plasmas vorgebracht. (Biochem. Ztschr. **10**. 277—82. 26/5. [4/5.].) RONA.

R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. 10. Mitteilung. Über die Identität des Novains mit dem Carnitin.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 514; C. **1908**. I. 141.) Möglichst genau nach der Vorschrift von KUTSCHER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **10**. 528; C. **1906**. I. 152) aus dem LIEBIGschen Fleischextrakt dargestelltes *Novain* erwies sich mit dem *Carnitin* identisch. Aus 450 g LIEBIGs Fleischextrakt wurden 3 g Carmosin isoliert (F. 239—240°). Aus dem Filtrat der Silberverbb. konnte ferner (Methode cf. Original) *Oblitin* als Oblitinplatinat (2,4 g, F. 216—217° unter Zers.; Zus. $C_{16}H_{33}N_3O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$) erhalten und die vereinigten Filtrate mit einer 10%ig. Lsg. von Goldchlorwasserstoffsäure fraktioniert ausgefällt werden. Aus den ersten 5 Fraktionen konnten 7,74 g Golddoppelsalz des Carnitins isoliert werden (F. 151—152°, Zus. $C_7H_{16}NO_3Cl_4Au$; Plättchen, hellgelbe und orangefarbene Nadeln). Die daraus dargestellte Base in salzsaurer Lsg. zeigte $[\alpha]_D$ = —20,91°. Aus dem Chlorhydrat dargestellte Sublimatverb., $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$, aus h. W. umkrystallisiert, sehr feine Nadeln (F. 204—205°). Aus der Mutterlauge des Carnitingolddoppelsalzes ließ sich das Goldsalz einer bis jetzt noch unbekannten Base isolieren. Ausbeute 0,95 g. U. Mk. vierkantige Prismen von gleichmäßig heller Farbe. F. 126—128° zu einer roten Fl. Zus. $C_9H_{15}N_3O_2AuCl_4$. Außer diesem Körper und dem Carnitin ließ sich durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure kein anderer Körper mehr isolieren. — Novain ist mit dem Carnitin (γ-Trimethyloxybutyrobetain) identisch, und der Name „Novain" muß demnach fallen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 466—80. 21/5. [11/4.] Moskau. Med.-chem. Lab. der Univ.) RONA.

Joseph Nerking, *Die Verteilung des Lecithins im tierischen Organismus.* Zur Best. des Lecithingehaltes ganzer Tiere, bezw. Organe wurde das zu untersuchende Material fein zerkleinert, in feiner Schicht ausgebreitet bei 60° oder im Vakuum getrocknet, der Trockenrückstand 6—12 Stdn. bei 60° mit A. von 96% Tr bei neutraler Rk. ausgezogen, filtriert, der Rückstand wieder bei 60° getrocknet, fein pulverisiert und 12 Stdn. mit Chlf. oder Ä. ausgezogen. Der Alkoholauszug wurde bei 60° verdunstet, der Rückstand mit Chlf. oder Ä. ausgezogen, filtriert und das Filtrat mit dem zweiten Chlf.-, bezw. Ätherauszug vereinigt. Schließlich wurde das Lösungsmittel bei 60° verdunstet, der getrocknete Rückstand mit Soda-Salpeter verascht und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt. Die Bestst. des gesamten

Digitized by Google

im Tier vorhandenen Lecithins ergaben folgende Resultate. Bei Kaninchen wurden an Lecithin in % des Lebendgewichtes gefunden: 0,3626, 0,4025, 0,382, 0,4478; beim Igel 0,7995, 0,8214. — Im Mittel aus zwei Analysen ergibt sich für die einzelnen Organe des Kaninchens (für das frische und das getrocknete Organ) in %: Lunge 1,52, 5,96; Herz 1,603, 5,863; Gehirn 3,863, 12,41; Rückenmark 11,164, 35,18; Nieren 1,34, 5,02; Milz 1,19, 4,23; Augen 0,35, 2,19; Leber 1,07, 3,82; Magen 0,884, 3,31; Darm 0,214, 0,629; Blut 0,149, 0,863; Muskeln 0,609, 2,59; Knochenmark 2,71; Knochen 0,186, 0,271; Fell 0,208, 0,48; Nebennieren 2,39, 5,54; Hoden 1,03, 3,39, — Bemerkenswert ist beim Igel der hohe Lecithingehalt im Knochenmark (41,7%) und in den Nebennieren (21,23% für das frische, 92,0% für das trockene Organ). Im frischen Igelblut waren 0,265, bezw. 0,213% Lecithin. (Biochem. Ztschr. **10**. 193—203. 26/5. [7/4.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. f. exper. Therapie.)

Rona.

Joseph Herking, *Beiträge zur Kenntnis des Knochenmarkes.* Der Wassergehalt des Markes von Rinderknochen ist (im Mittel) für rotes Mark 5,17%, für gelbes Mark 3,63%. Asche (im Mittel) 0,128%. Der Gesamtwasserextrakt betrug für das rote Knochenmark 1,213%, für das gelbe 0,838%. In dem Wasserextrakt konnte nachgewiesen werden: Harnsäure, Hypoxanthin (0,0066%), Milchsäure (0,0153%), Inosit. Von Eiweißkörpern wurde gefunden im Wasserauszug Serumalbumin, Serumglobulin, Deuteroalbumose, im Sodaauszug ein eisenhaltiges Nucleoproteid, das Pentosan enthält, vielleicht Parahiston, ferner Mucin. — Gesamtfettgehalt im Mittel für rotes Ochsenmark 92,11%, für gelbes 98,10%. — Das Fett des roten Knochenmarkes ist weiß, ziemlich konsistent, das des gelben Markes halbflüssig, gelb. Die Farbenrkk. des gelben und des roten Markes weichen etwas voneinander ab (cf. Original). Bei der Elaidinprobe wird das Fett des roten Knochenmarkes in 1 Stunde fest, ist grünlichweiß, das des gelben Knochenmarkes wird erst in 16 Stdn. fest, ist grünlichblau. Refraktometerzahlen bei 40° für frisches rotes Mark 47,8, 48,0; Fett aus rotem Mark 48,5, 47,0, Fettsäure aus rotem Markfett 48,5, 47,0, Fett aus gelbem Mark 51,4, 50,8, 53,2, bei 25° 59,0, 60,2, 59,2. Fette SS. aus gelbem Knochenmarkfett bei 40° 38,2, 40,4. — Dichte für gelbes Markfett bei 15° 0,9150, weißes, bezw. rotes Markfett zu 0,9200, Fettsäuren aus gelbem Markfett 0,9050, Fettsäuren aus rotem Markfett 0,9090—0,9100. *K.* für Fett aus rotem Knochenmark 39—43°, aus gelbem Knochenmark 22—25°; für fette SS. aus rotem Mark 45—47°, aus gelbem Mark 33—35°. — Erstarrungspunkt für Fett aus rotem Knochenmark 29—30°, aus gelbem Knochenmark 19°; für fette SS. aus rotem Mark 39—40°, aus gelbem Mark 29—30°. — SZ. für frisches Mark (im Mittel) 0,74, VZ. (im Mittel) für Fette aus rotem Knochenmark 197,4, für gelbes Knochenmark 190,4, für fette SS. aus rotem Markfett (im Mittel) 202,15, aus gelbem Markfett 189,26. Mittelwert der Hehnersahl 96,1. — Reichert-Meisslsche Zahl für Fett aus rotem Knochenmark im Mittel) 0,55, für fette SS. aus rotem Knochenmark 0,247, für Fett aus gelbem Knochenmark 0,55, für fette SS. aus gelbem Knochenmark 0,357. Jodzahl. Für rotes Knochenmarkfett (im Mittel) 39,98, für gelbes Knochenmarkfett 66,86, für fette SS. aus dem roten Knochenmark 47,7, für fette SS. aus dem gelben Knochenmark 70,2. Atomzahl (im Mittel) für rotes Knochenmarkfett 34,12. — Das Fett aus rotem Knochenmark enthält 47,38% Ölsäure, 36,25% Stearinsäure, 16,36% Palmitinsäure, das aus gelbem Knochenmark 77,95% Ölsäure, 14,22% Stearinsäure, 7,83% Palmitinsäure. Cholesterin (im Mittel) für rotes Mark 0,2853%, für gelbes 0,2968%. — Lecithin im Durchschnitt für rotes Knochenmark vom Rind 0,2017%, für gelbes 0,1841%. — Bei einem Kaninchen fand Vf. im frischen Mark einen Lecithingehalt von 4,53%, bei einem Igel 41,7%. — Glykogengehalt des roten Knochenmarkes 0,0398%. — Fe im gelben Knochenmark 8,533%, im roten

Digitized by Google

14,388%. — Ptomaine aus frischem Mark 0,05%, aus nicht frischem 0,3355%. (Biochem. Ztschr. **10**. 167—91. 5/5. [30/3.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. f. exp. Ther.) ROna.

L. de Jager, *Über die Reaktion des Harnes.* Die Unterss. des Vf., deren Einzelheiten in einem Referat nicht wiedergegeben werden können, zeigen, daß der normale Urin in der Regel nur zweifach saure Phosphate enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 481—504. 21/5. [16/4.] Stiens [Niederlande].) ROna.

J. E. Abelous u. **E. Bardier**, *Versuch zur Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen des normalen Harns.* Zur Trennung der blutdrucksteigernden Substanzen von den inaktiven oder entgegengesetzt wirkenden Verbb. verfährt man wie folgt. 1000 ccm menschlichen Harns versetzt man so lange mit pulverisiertem $HgCl_2$, als noch ein Nd. entsteht, filtriert sodann, behandelt das Filtrat mit H_2S, filtriert von neuem, dampft das Filtrat auf etwa 10 ccm ein, nimmt den Rückstand in 300 ccm absol. A. auf, filtriert, befreit das Filtrat durch Dest. vom A., macht den Rückstand zunächst mit pulverisiertem $NaHCO_3$, zum Schluß mit etwas Natronlauge alkal. u. schüttelt die M. mehrmals mit Ä. aus. Die äth. Lsg. versetzt man vorsichtig so lange mit einer gesättigten äth. Oxalsäurelsg., bis keine Trübung mehr erfolgt, filtriert den Nd. (Substanz A) ab, trocknet ihn über H_2SO_4 u. dunstet das Filtrat zur Trockne (Substanz B). Die wss. Lsg. von A ruft bei intravenöser Injektion eine starke Erregung des Atmungszentrums u. gleichzeitig eine dauernde und intensive Steigerung des Blutdruckes hervor, während die Lsg. von B die Atmung nicht beeinflußt und den Blutdruck vorübergehend erniedrigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1057—58. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Leonor Michaelis u. **M. Ehrenreich**, *Die Adsorptionsanalyse der Fermente.* Es wurden einige Fermente auf ihr Verhalten gegen verschiedene Adsorbentien geprüft. Adsorbiert wird *pflanzliche Diastase* von Kaolin in neutraler und alkal. Lsg. gar nicht, in saurer vollständig, von Talcum bei keiner Rk., von Kohle in alkal. Lsg. von einem genau bestimmbaren Grade gar nicht, in neutraler u. saurer Lsg. quantitativ, ferner von Tonerde bei neutraler u. alkal. Rk. vollkommen, bei saurer Rk. unter sonst gleichen Bedingungen unvollkommen. *Speicheldiastase* wird adsorbiert von Kaolin, von Talkum, von Kohle, von Tonerde bei jeder Rk. — *Trypsin* wird adsorbiert von Kaolin bei neutraler u. saurer Rk. vollkommen, bei alkal. Rk. nicht ganz vollkommen, von Kohle bei jeder Rk. vollkommen, von Talkum und Tonerde bei neutraler und saurer Rk. vollkommen, bei alkal. fast vollkommen. — *Pepsin* wird vom Talkum, von Kohle, von Tonerde bei neutraler und saurer Lsg. vollkommen adsorbiert. Zwischen der proteolitischen u. labenden Wrkg. herrscht vollständige Übereinstimmung. — *Invertin* wird von Kaolin bei keiner Rk., von Kohle hingegen bei jeder Rk. adsorbiert. Talkum adsorbiert Invertin bei saurer Rk. komplett, bei alkal. fast gar nicht. Tonerde adsorbiert bei jeder Rk. einen großen Teil des Invertins. — Nach der hauptsächlich an Farbstoffen gewonnenen Erfahrung, daß Kaolin Basen, Tonerde, SS. adsorbiert, lassen sich aus den erwähnten Tatsachen Rückschlüsse auf den Säure- oder Basencharakter der Fermente ziehen. (Biochem. Ztschr. **10**. 283—99. 26/5. [29/4.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) ROna.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 7. Mitteilung. Über den Nachweis des Trypsins.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **8**. 40; C. **1908**. I. 1297.) Das Ricin wird auch durch Trypsin aufgehellt (vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 71) und kann (1 g in 100 ccm $1^1/_2$%ig. NaCl-Lösung gelöst) deshalb zur Trypsin-

Digitized by Google

bestimmung benutzt werden. Auch mit Edestin kann man Trypsinprüfungen durch Aufhellung vornehmen, nur muß man wegen der Löslichkeit des Edestins in Alkalien etwas mehr Edestin anwenden, ohne die Alkalimenge zu vermehren. — Auch gekochtes Serum eignet sich zum Trypsinnachweis; als Bestimmungsmethode ist aber die mit Ricin die zweckmäßigste. (Biochem. Ztschr. **10**. 229—31. 26/5. [16/4.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. Moabit.) ROna.

Martin Jacoby, *Zur Kenntnis der Fermente und Antifermente. 8. Mitteilung. Über die Einwirkung von Trypsin auf Serum.* Wie Pepsin (vgl. Biochem. Ztschr. **2**. 147; C. **1907**. I. 180) hellt auch Trypsin trübes Serum zunächst vollkommen auf, so daß auch beim Aufkochen die Lsg. klar bleibt. Beobachtet man die Proben noch einige Stunden länger, so werden sie wieder trübe, Ndd. setzen sich ab, die auch beim Kochen bestehen bleiben. Je mehr Trypsin vorhanden ist, umso beschleunigter tritt dieser Vorgang ein. — Fügt man zu wirksamen Trypsinproben am Beginn des Vers. antitryptisch wirksames normales Pferdeserum, so verzögert sich, resp. unterbleibt die Aufhellung, u. auch die nachträgliche Trübung findet nicht statt. Nach eingeleiteter Verdauung verhindert der Zusatz von Normalserum die B. des Nd. nicht immer. (Biochem. Ztschr. **10**. 232—35. 26/5. [16/4.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenh. Moabit.) ROna.

Wolfgang Ostwald, *Über die Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen und über die Beziehungen dieser Eigenschaften zu den Erscheinungen des tierischen Phototropismus.* In der Mitteilung, bezügl. deren zahlreichen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, wurde nach photochemischen Unterlagen für die phototropischen Rkk. der Tiere gesucht. Insbesondere sollte die Annahme, daß die phototropischen Rkk. der Tiere in engem Zusammenhange mit den Vorgängen der allgemeinen Gewebeatmung stehen, experimentell gestützt werden. Es wurde dabei die Lichtempfindlichkeit der oxydativen Fermente (Katalase u. Peroxydase), die bei der Gewebeatmung eine wichtige Rolle spielen, geprüft. Katalasenextrakte werden durch Belichtung zerstört, desgleichen wird auch die H_2O_2-Zers. selbst durch Licht bedeutend verlangsamt. Auch die lebenden Räupchen von *Porthesia chrysorrhoea* erleiden bei Belichtung einen beträchtlichen Verlust an Katalase. Im Dunkeln findet sowohl bei 8—10°, wie auch bei 15—19° eine anfängliche Vermehrung der Katalase statt, die bei längerer Versuchsdauer in eine Abnahme der Katalase übergeht. Die physiologische B. der Katalase scheint durch gelbe Strahlen begünstigt, durch violette gehemmt zu werden. Näheres über den Einfluß der Belichtung auf den Peroxydasengehalt tierischer Extrakte cf. Original. Im allgemeinen stützen die gewonnenen Tatsachen durchaus die Annahme, daß die phototropischen Rkk. der Tiere im engsten Zusammenhange mit den Vorgängen der allgemeinen Gewebeatmung stehen. Positiv phototropische Tiere sind außerordentlich katalasereich, aber sehr peroxydasearm, negativ phototropische hingegen sehr peroxydasereich u. relativ katalasearm. (Biochem. Ztschr. **10**. 1—130. 5/5. [15/3.] Leipzig. Zool. Inst. d. Univ.) ROna.

A. Gigon und **T. Rosenberg**, *Über die Einwirkung des Mangan- und Eisensulfats auf diastatische Fermente.* Zu frischem, durch Zentrifugation gewonnenen Blutserum wurde 1—2%ige Stärkekleisterlsg. und geringe Mengen von Mangan- oder Eisensulfat gegeben. Durch Polarisation wurde der Zuckergehalt bestimmt. Die normale amylolytische Wrkg. der Blutserumdiastase wurde durch die Ggw. der geringen Mengen Schwermetallsalze bedeutend erhöht. Auch auf das amylolytische Ferment des Pankreassaftes wird durch diese Salze ein deutlich begünstigender Einfluß ausgeübt. Vff. betrachten sie deshalb als zymodynamogene Agentien oder

Digitized by Google

Hilfstoffe im Sinne von BREDIG. (Ergebnisse d. Physiol. **1902**. 1. 204.) (Skand. Arch. f. Physiol. **20**. 423—31. 19/5. [5/3.] 1908. Stockholm. Physiol. Lab. d. Carol. medico-chirurg. Inst.) GUGGENHEIM.

F. Battelli und **Lina Stern**, *Über das Vorkommen der Antikatalase im Tierorganismus. Bemerkung zur Mitteilung von H. de Waele und A. J. J. Vandevelde.* Die Verss. von H. DE WAELE und A. J. J. VANDEVELDE (vgl. Biochem. Ztschr. **8**. 264; C. **1908**. I. 1940) stehen in keinem Zusammenhange mit den Arbeiten der Vff. über Antikatalase. (Biochem. Ztschr. **10**. 275—76. 26/5. [30/4.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Th. Gaßmann, *Chemische Untersuchungen der Zähne.* Die auffallendsten Differenzen zwischen Menschen- u. Tier-(Hunde-)zähnen machen sich in ihrem Gehalt an Glühverlust und Kalk geltend:

	Menschenzähne				Hundezähne (5)
	Eckzähne (1)	Milchzähne (2)	Weisheitszähne (3)	Zähne 60jähr. (4)	
H_2O-Gehalt (%)	8,09	8,76	6,91	8,27	10,97
Glühverlust (%)	22,2	22,84	18,83	21,42	25,99
Ca (%)	29,78	29,54	31,65	30,25	27,23

Elementaranalyse der gepulverten, bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Zahnsubstanz zeigte, daß der Gehalt an N bei Menschen- und Tierzähnen der gleiche ist (gefunden bei (1) 3,11%, bei (2) 3,01%, bei (3) 2,71%, bei (4) 3,11%, bei (5) 3,24%), während der von C und H differiert. (Für Menschenzähne C 8,47 und 8,07%, H 1,71 und 1,94%; für Tierzähne C 10,05 und 10,24%, H 2,74 u. 2,72%.) Die Phosphorsäure schließt sich in ihren Gehaltsschwankungen eng an den Kalk an. Mg betrug 0,73—0,82%, CO_2 4,32—5,29%. Menschenzähne sind reicher an K u. Cl (bei Menschenzähnen K 0,27—0,35%, Cl 0,24—41%, bei Tierzähnen K 0,15%, Cl 0,17%), Hundezähne reicher an Na (Na bei Menschenzähnen 0,61—0,67%, bei Tierzähnen 0,94—1,05%). Bemerkenswert ist, daß der Weisheitszahn den größten Kalkgehalt und den kleinsten Glühverlust besitzt. Was die Best. der Fl. anlangt, konnte Vf. eine Ätzrk. nicht beobachten. Die nach Angabe von HEMPEL ausgeführten Flüssigkeitsbestst. ergaben ähnliche Werte, wie HEMPEL gefunden, es ergab sich aber, daß das in W. aufgelöste Gas der Hauptsache nach aus gasförmigem HCl und nicht aus SiF_4 bestand. (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 455—65. 21/5. [10/4.] Zürich.) RONA.

G. v. Bunge, *Die Kochsalzsurrogate der Negerstämme.* Um festzustellen, ob der Gebrauch kalireicher Aschen in der Nahrung bei den Negerstämmen Afrikas die Regel oder nur Ausnahme ist, untersuchte Vf. acht Aschenproben aus den verschiedenen Teilen Afrikas. Es zeigte sich, daß fünf im Verhältnis zum K weit größere Mengen Na als unsere Na-reichsten Nahrungsmittel besaßen, nur drei waren so K-reich und Na-arm wie unsere K-reichsten vegetabilischen Nahrungsmittel. (Ztschr. f. Biologie **51**. 105—14. Basel. Februar.) RONA.

Arnold Orgler, *Bemerkungen zu den Arbeiten von Aron und Sebauer: „Untersuchungen über die Bedeutung der Kalksalze etc.", und von Aron und Frese: Die Verwertbarkeit verschiedener Formen des Nahrungskalkes etc.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **8**. 1. **9**. 185; C. **1908**. I. 1302 u. 1720.) Körpergewichtszunahme und Kalkansatz gehen nicht parallel, wie es nach der Annahme von ARON sein müßte. Auch ver-

Digitized by Google

läuft der Körpergewichtszuwachs nicht gleichartig, wodurch die Voraussetzung, auf der die Berechnung von ARON basiert, fällt. (Biochem. Ztschr. **10**. 236—39. 26/5. [18/4.].] RONA.

Chasaburo Kusumoto, *Die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harn nach Einführung von Salicin in den Körper des gesunden und des pankreaslosen Hundes.* Verss. an Hund u. Kaninchen zeigen, daß von dem subcutan oder per os eingeführten *Salicin* ein wesentlicher Bruchteil unverändert ausgeschieden wird. Von dem im Salicin eingeführten Saligenin wurden weiterhin beim Kaninchen nach subcutaner Einspritzung 7,8%, nach Einführung per os 13,3%, beim Hunde nach subcutaner Einspritzung 10,2, bezw. 16,8%, nach Darreichung per os 25,9% in Form von Ätherschwefelsäure ausgeschieden. Nach der Einführung des Salicins vom Darme aus ist die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren sowohl beim Hunde als beim Kaninchen größer als nach der subcutanen Einspritzung. Zu dem durch die Gewebsfermente in Freiheit gesetzten Saligenin kommt noch das durch Spaltung im Darm entstehende hinzu. — Die B. von Ätherschwefelsäuren nach subcutaner Einfuhr von Salicin findet auch nach Pankreasexstirpation in ausgiebigem Maße statt. Es scheint jedoch die Glykosidspaltung durch die Exstirpation des Pankreas beeinträchtigt zu werden. (Biochem. Ztschr. **10**. 264—74. 26/5. [28/4.] Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) RONA.

J. Bernstein, *Zur Thermodynamik der Muskelkontraktion.* I. *Über die Temperaturkoeffizienten der Muskelenergie nebst Versuchen über den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung kolloidaler Lösungen.* Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre ist auch auf lebende Körpersysteme unbedenklich anzuwenden. Der Muskel ist eine „chemodynamische" Maschine. Man kann die bekannte HELMHOLTZsche Formel für die freie (F) und die gesamte Energie (U) auf ihn anwenden. $F \leqq U + T \cdot \frac{dF}{dT}$. U ist von der Temperatur abhängig; sie hängt von der angesammelten Energie und ihrer Auslösbarkeit ab, die beide Temperaturfunktionen sind. — Für die Reizung von Froschmuskeln mit Öffnungsschlägen ergibt sich mittels einer Kompensationsmethode, daß die Kraft der isometrischen u. der isotonischen Zuckung bei niederer Temperatur größer ist als bei Zimmertemperatur. Der Temperaturkoeffizient der freien Energie des Muskels („physikalischer" Temperaturkoeffizient) ist negativ. Der Nützlichkeitskoeffizient der Muskelmaschine nimmt mit sinkender Temperatur zu. Der „chemische" Temperaturkoeffizient der ausgelösten Gesamtenergie hingegen ist positiv. Man findet ein Mittel beider Temperaturkoeffizienten, den „empirischen" Temperaturkoeffizienten, der bei den Verss. des Vfs. stets negativ ist. Auch beim Tetanus mißt man nicht einen einzigen Temperaturkoeffizienten, sondern ein Mittel, das aber stets positiv ausfällt. Bei Verss. zwischen Zimmertemperatur u. 30° ergeben sich bald positive, bald negative Temperaturkoeffizienten, weil bald der physikalische, bald der chemische Wert die Oberhand hat.

Die bekannte Regel, daß eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt, ist in der Biologie nur mit Vorsicht anzuwenden, weil auch die vorhandene Energiemenge, die Reizbarkeit und die Reizleitung einen Temperaturkoeffizienten hat. Der Vf. hat 1871 Messungen über die Dauer der Kontraktionswelle an einem kleinen Muskelteil unternommen, nach denen Q_{10} = 1,5 ist. Der Temperaturkoeffizient der ausgelösten Energiemenge ist wohl von derselben Größenordnung, wie der der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da 20—40% der Gesamtenergie in Muskelarbeit verwandelt werden, kann die Spaltung des Traubenzuckers in Milchsäure, die nur ca. 3% der Verbrennungswärme

Digitized by Google

des Zuckers als Wärme freimacht, die Muskelarbeit nicht decken. Vielmehr muß schon zu Beginn der Zuckungskurve CO_2 gebildet werden. Da die Quellung und der osmotische Druck positive Temperaturkoeffizienten haben, sind sie als Erzeuger der Muskelenergie ausgeschlossen; denn der physikalische Temperaturkoeffizient der Muskelenergie ist negativ, was ENGELMANNs Quellungstheorie widerspricht. Negativ ist hingegen der Temperaturkoeffizient der elastischen Energie fester Körper und der Oberflächenenergie. Der Muskel verkürzt sich beim Erwärmen und erwärmt sich beim Dehnen (wie Kautschuk). Die elastische Energie des ruhenden Muskels hat einen positiven Temperaturkoeffizienten. Der Vf. findet nach der I. TRAUBEschen Tropfmethode, daß der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung kolloidaler Lagg. u. Fll. erheblich groß ist: Für Blut, Serum, Milch findet der Vf. $\Delta\alpha_{10}$ zu $-0{,}08$, für kons. Gummi arabicum-Lag. zwischen 0 und 20° sogar über $-0{,}1$, d. h. einen Wert, der sich dem empirischen Temperaturkoeffizienten der Muskelleistung nähert. Die vom Vf. aufgestellte Oberflächenspannungstheorie der Muskelkontraktion wird durch diesen Befund gestützt. — Daß der physikalische Temperaturkoeffizient der Muskelenergie negativ ist, leitet der Vf. in einer eingehenden Diskussion auch aus Arbeiten anderer Forscher ab. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **122**. 129—95. 1/4.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Jappelli, *Untersuchung über die Speichelabsonderung. II. Speichelvarietäten und Einfluß des Reizungsortes auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Unterkieferspeichels.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **7**. 431; C. **1908**. I. 1196.) Die zur Erforschung des Einflusses der Reizstelle auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichelsekretes angestellten Unterss. zeigten, daß letztere je nach der Reizstelle verschieden ist; so ist der Speichel nach Reizung der Gehirnrinde stets sehr konzentriert, der Reflexspeichel verhältnismäßig verd., der sog. spontane Speichel sehr wässerig. Eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck des Blutes und des Speichels besteht nicht. Nur der unter bestimmten u. konstanten experimentellen Bedingungen erhaltene Chordaspeichel zeigt einen osmotischen Druck, den man gleichmäßig konstant nennen kann. Weitere Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. Biologie **51**. 42 bis 78. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Stoeltzner, *Die zweifache Bedeutung des Calciums für das Knochenwachstum.* Das Ca reizt zunächst das osteogene Gewebe zu vermehrter B. von Knochengewebe an, dann lagert es sich in dem neugebildeten Knochengewebe ab. Strontium übt einen noch stärkeren Reiz auf das osteogene Gewebe aus, ist aber nicht befähigt, sich im neugebildeten Gewebe abzulagern. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **122**. 599—604. 13/5. Halle a. S. Univ.-Poliklinik f. Kinderkrankheiten.) RONA.

S. J. Meltzer und **J. Auer**, *Die antagonistische Wirkung des Calciums auf den hemmenden Einfluß des Magnesiums.* (Amer. Journ. Physiol. **21**. 400—19. — C. **1908**. I. 1307.) BRAHM.

S. J. Meltzer und **J. Auer**, *Ein Vergleich der Wirkung des Strontiums mit der Calcium- und Magnesiumwirkung.* Durch die vorliegenden Verss. konnten Vff. nachweisen, daß Strontium ganz anders wie Calcium wirkt. Letsteres ist nicht der Antagonist des Strontiums. Auch unterscheidet sich letsteres in physiologischer Hinsicht vom Mg. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 449—53. 1/5. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research Departm. of Physiol. and Pharmacolog.) BRAHM.

Frank W. Bancroft, *Über die Wirkungsweise der salinischen Abführmittel.* Die Wrkg. der salinischen Abführmittel hängt sowohl von der direkten Erregung der

Digitized by Google

Darmperistaltik u. Darmsekretion durch die Salze als von der mechanischen Wrkg. des Volumens der in den Darm eingeführten Lsg. ab. Frühere Verss. des Vfs. beweisen, daß die Einführung einer $^1/_6$-n. Na_2SO_4-Lsg. in die Blutbahn gerade so wie die Einführung per os eine Abführwrkg. erzielt. Verss. von HAY u. von FRANKL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 57. 386; C. 1908. I. 399) hatten nur deshalb nicht den gleichen Erfolg, da ihre Lsgg. zu konzentriert waren. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 122. 616—24. 13/5. Berkeley. Cale J. N. S. A. R. SPRECKELs Physiolog. Lab. of the Univ.) RONA.

M. Zuntz, *Zur Erklärung der „spezifisch-dynamischen Wirkung" der Eiweißstoffe.* Die erhöhte Wärmeproduktion nach Eiweißzufuhr wird durch GRAHAM LUSK damit erklärt (Zentralblatt f. Physiol. 21. 861), daß der Verwendung der Aminosäuren für die energetischen Bedürfnisse des Körpers eine Desamidierung vorangehen müsse, wobei Wärme verloren gehe. Die Erklärung ist unrichtig, da in Wirklichkeit die Aminosäure im Tierkörper auch nicht die vollständige Verbrennungswärme liefert, weil die NH_2-Gruppe nicht zu elementarem N u. W. verbrennt. Berücksichtigt man dies, so wird bei der Desamidierung keineswegs überschüssige Wärme frei, es ist vielmehr eine Energiezufuhr notwendig. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 67—69. 2/5. [24/4.] 1908. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Ferd. Blumenthal u. Friedrich Herschmann, *Atoxyl- und Anilinvergiftung.* Die Unterss. der Vff. zeigen, daß nach Atoxylinjektionen (bei Menschen und Kaninchen) nachweisbare Mengen von Anilin nicht gebildet werden und daß daher die Vergiftungserscheinungen nach Atoxyl nicht als Anilinvergiftung gedeutet werden können. — Wurde der Harn (10 ccm) nach Atoxylinjektion (0,4 g beim Menschen) in den ersten 24 Stunden mit einigen Tropfen starker HCl versetzt, 2 bis 3 Tropfen einer 1%ig. $NaNO_2$-Lsg. in der Kälte hinzugefügt, dann β-Naphthylamin in salzsaurer Lsg. zugefügt, so bildete sich eine dunkelrote Fl., schließlich ein bräunlicher, in W., Alkalien, SS., A., Ä. unl. Nd. — Die Rk. dürfte nicht dem unveränderten Atoxyl, sondern einem dem nahestehenden Körper, der die Amido- und die Arsengruppe enthält, zukommen. Innerhalb 24—48 Stunden konnte auch nach jeder Einspritzung (von 0,1—0,4 g Atoxyl) im Harn starke α-Naphtholrk. gefunden werden, später nicht mehr oder nicht mehr deutlich. (Biochem. Ztschr. 10. 240—44. 26/5. [17/4.] Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Magnus, *Versuche am überlebenden Dünndarm von Säugetieren. 7. Mitteilung. Zur Wirkung kleinster Atropinmengen auf den Darm.* Vergl. C. 1908. I. 1727.) Entgegen der Angabe UNGERs (PFLÜGERs Arch. der Physiol. 119. 373; C. 1907. II. 1434) konnte Vf. eine beruhigende Wrkg. kleinster Atropindosen ($^1/_{10}$ mg bis 5 cg auf 2000 ccm RINGERsche Fl.) auf den normalen Dünndarm der Katze nicht beobachten. Vf. muß auch daran festhalten, daß das Physostigmin auch an sicher zentrenfreien Präparaten Erregungserscheinungen hervorruft. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 123. 95—98. 21/5. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

A. Zimmern u. S. Turchini, *Wärmewirkungen von hochfrequenten Strömen auf den Organismus.* Tiere u. Menschen reagieren gegen den JOULE-Effekt der Ströme von hoher Frequenz, wie gegen jede Zufuhr von rascher Erwärmung, der Hund durch Atembeschleunigung, der Mensch durch periphere Gefäßerweiterungen. Falls der nervöse App. die zugeführte Wärme nicht zu regulieren vermag, ist es wahrscheinlich, daß die Abwehr der Wärmeschädigung durch Verringerung der Intensität der Wärmeerzeugung im Organismus eintritt. Die JOULEsche Wärme hoch-

Digitized by Google

frequenter Ströme ist eine milde Form der Thermotherapie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 989—91. [11/5*.].) LÖB.

Kaoru Omi, *Über das Verhalten des Salicins im normalen und diabetischen Organismus.* Die Leber und Niere des Pflanzenfressers (Kaninchen, Hammel, Rind, Schwein) enthalten ein Salicin spaltendes Enzym, ein Emulsin, das in den Organextrakten der Fleischfresser in manchen Fällen gar nicht, in anderen nur mit schwacher Wrkg. nachweisbar ist. Wie Fleischfresser verhält sich auch der Mensch. In der Leber von Hunden ist nach der Exstirpation des Pankreas eine Emulsinwrkg. nachweisbar, die sich bei normalen Hunden nicht findet. (Biochem. Ztschr. 10. 258—63. 26/5. [28/4.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Magnus, *Kann man den Angriffspunkt eines Giftes durch antagonistische Giftversuche bestimmen?* Die vom Vf. angeführten Beispiele zeigen, daß diese Frage verneint werden muß. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 99—112. 21/5. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Butterfettes.* Bezugnehmend auf frühere Unterss. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 288; C. **1907**. II. 621) gibt Vf. die Ergebnisse der Unters. verschiedener Butterproben an, in denen nicht nur die Stearinsäure, sondern auch die Palmitinsäure stark zugunsten der Myristinsäure zurücktritt. (Chem.-Ztg. **32**. 505—6. 23/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Costantino Gorini, *Untersuchungen über eine schwere Krankheit im Gorgonzolakäse.* Vorläufige Mitteilung. Es handelt sich um ein Weich- und Gelbwerden von Gorgonzolakäse, der dabei einen anormalen Geruch annimmt. Nach Vf. hängt diese krankhafte Erscheinung wohl mit dem Auftreten von Oidiumbakterien, insbesondere von Oidium lactis, in der Käsemasse zusammen, doch bedarf diese Annahme noch der experimentellen Nachprüfung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 568—69. 28/4. [5/4.] Mailand. Bakteriolog. Lab. der höh. Landw. Schule.) ROTH-Cöthen.

W. Seifert, *Fehler und Krankheiten des Weines.* Als Weinkrankheiten dürfen nach Ansicht des Vfs. nur solche Zustände des Weines angesehen werden, welche in einer durch Mikroorganismen verursachten fortschreitenden Veränderung oder Zerstörung einzelner oder mehrerer Weinbestandteile und in der B. neuer, den Wein schädigender Stoffe bestehen; die Einw. der Mikroorganismen kann hierbei eine direkte oder indirekte sein. Alle übrigen abnormalen Zustände sind als Fehler zu betrachten. Die Ursachen der Fehler und Krankheiten des Weines liegen entweder schon in der abnormalen Beschaffenheit der Trauben oder in einer fehlerhaften oder nachlässigen Kellerbehandlung. Vf. erörtert des weiteren die wichtigsten Fehler und Krankheiten und gibt deren kellermäßige Behandlung mit Berücksichtigung der gesetzlichen Bestst. an. (Mitteil. des Vereins zum Schutze des österr. Weinbaues an seine Mitglieder. Nr. 132. 1/4. [25/3.] Klosterneuburg. Vortrag vor der Generalvers. des Vereins zum Schutze des österr. Weinbaues. Sep. vom Vf. 14 Seiten.) HEIDUSCHKA.

A. Gardrat, *Die Zusammensetzung der Weindestillationsprodukte, Getreidebranntweine und des Industriespiritus vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet.* An der Hand von Tabellen, welche die Zusammensetzung von Weinbranntweinen aus der

Digitized by Google

Charente (Eau de vie de Cognac), aus Südfrankreich und Algier, ferner von Getreide- und Fruchtbranntweinen und von Industriespiritus enthalten, versucht Vf. den Nachweis zu führen, daß es nicht angängig ist, sämtliche Alkoholdestillationsprodd. in 2 Kategorien einzuteilen, in die guten *Branntweine*, die durch Dest. von Wein oder Früchten gewonnen werden, und in die schädlichen Branntweine, worunter sämtliche übrigen industriell gewonnenen Alkohole fallen. Gerade der Handelsspiritus weist einen viel geringeren Verunreinigungskoeffizienten auf (15 g pro hl), als speziell die Branntweine aus Südfrankreich u. Algier (500—600 g pro hl). Letztere seien häufig aus verdorbenen Weinen destilliert, und deren Genuß sei vom hygienischen Standpunkte aus zu verwerfen. Die Tabellen sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 302—7. Mai.) BRAHM.

Hermann Matthes und **Otto Rohdich**, *Über den Gehalt der Kakaobohnen an löslicher Kieselsäure.* Da das Verhältnis von Sand zu l. SiO_2 in den einzelnen Kakaosorten sehr verschieden ist, ermöglicht die Best. der letzteren nicht den Nachweis eines Schalenzusatzes. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 19; C. **1908**. I. 664.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 166—69. 15/5. [13/4.] Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) RÜHLE.

Gebr. Stollwerk A.-G., *Über Puderkakao.* Die von MATTHES (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 61; C. **1908**. I. 1333) untersuchten Kakaomarken der Firma Gebr. STOLLWERK entsprechen nicht durchweg den Handelsmarken dieser Firma, von denen 8 einen Fettgehalt von 25—32%, 4 einen solchen von 20—25% und 1 von etwa 15% besitzt; der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 3,5—6%. (Vgl. nachfolgendes Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 169—70. 15/5. [30/3.] Köln.) RÜHLE.

H. Matthes, *Nachschrift zu vorstehender Mitteilung der Firma Gebr. Stollwerk über Puderkakao.* (Vgl. vorst. Ref.) Die untersuchten Kakaoproben waren Muster, welche von dritter Hand unmittelbar bei der Firma eingefordert worden waren. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 170—71. 15/5. [12/5.] Jena.) RÜHLE.

H. Matthes u. **O. Rohdich**, *Über die unverseifbaren Bestandteile der Kakaobutter.* Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 19; C. **1908**. I. 664 beschriebenen, aus Kakaobutter gewonnenen Phytosterine sind nur recht schwierig zu trennen; es ist beachtenswert, daß bei diesen in chemischer und krystallographischer Hinsicht so ähnlichen Körpern durch Krystallisation eine annähernde Trennung gelingt. Leichter noch gelangt man zu den Verbb., wenn man das Rohphytosterinacetat mit Br und Eg. behandelt und die gebromten Derivate reduziert und verseift. So ergibt sich aus dem Phytosterinacetattetrabromid ein *Phytosterin vom F. 162—163°* (früher 146°); dasselbe bildet nach LINCK dünne Blättchen von teils rhombischem, teils hexagonalem Umriß. — Das Phytosterinacetatdibromid liefert ein *Phytosterin vom F. 139°* (früher 135—136°); besitzt scheinbar hexagonale Umgrenzung (LINCK). — Aus dem mittels PAe. aus Kakaoschalen extrahierten Fett erhält man nach der Verseifung neben Phytosterin auch die gelbe, wohlriechende Substanz; dieser Stoff ist also nicht etwa durch Würzung in die Kakaobutter gelangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1591—92. 23/5. [6/5.] Jena. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Heiduschka und **O. Herb**, *Über Kakaofett.* Von Kakaofrüchten aus Port of Spain, Trinidad, die bis zu ihrer Verarbeitung in Salzwasser konserviert worden waren, wurde das Fett mittels Ä. extrahiert. Es besaß nicht das Kakaoaroma. Die Ausbeute betrug 52% der von der Schale befreiten, bei 25—30° getrockneten Samen, die HEHNERsche Zahl 94,9, die Refraktometerzahl bei 35° 49,5, bei 40° 46,7.

Digitized by Google

Die Mittelzahl von je 3 Bestst. folgender Konstanten ist: VZ. 191,7; REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,66; POLENSKEsche Zahl 0,36; Jodzah 133,53. Die POLENSKEsche Zahl von 2 gleichzeitig untersuchten Handelsproben betrug durchschnittlich 0,34. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß sich das Fett der vorher nicht zubereiteten Samen von dem der zubereiteten (gerotteten, gerösteten etc.) im wesentlichen nicht unterscheidet. Zum Schluß wird noch erwähnt, daß bei allen 3 Kakaofetten in dem nach DONS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 333; C. **1907**. II. 1452) erhaltenen zweiten REICHERT-MEISSLschen Destillate mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ nicht eine Spur eines Nd. entstand, daß es also frei von Caprylsäure war. (Pharm. Zentralhalle **49**. 375—76. 14/5. [April.] München. Lab. für angew. Chemie der K. Univ.)
HEIDUSCHKA.

Hermann Barschall, *Über das Molekulargewicht des im Koniferenhonig vorkommenden Dextrins.* Die Verss. zur Gewinnung aschefreien Honigdextrins lieferten kein besseres Ergebnis, als ein ähnliches Verf., das von HILGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**. I. 110; C. **1904**. II. 694) benutzt worden war. Die Filtration durch Kollodiummembranen (MALFITANO, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 660) führte ebenfalls nicht zum Ziele. Das Honigdextrin passiert eine Kollodiummembran wie ein in echter Lsg. befindlicher Stoff. Die Molekulargewichtsbestst. an aschehaltigem Honig wurden mittels der Gefrierpunktsmethode ausgeführt, fußend auf dem Gesetze, daß bei Ggw. mehrerer chemisch aufeinander nicht wirkender Stoffe in gemeinschaftlicher, verd. Lsg. jeder den Gefrierpunkt so erniedrigt, als ob er allein vorhanden wäre; die Gefrierpunktserniedrigung ist dann gleich der Summe der durch jeden einzelnen Stoff bewirkten Erniedrigungen. Aus der gegebenen Übersicht der kryoskopischen Werte wird man den Schluß ziehen können, daß dem Honigdextrin ein größeres Molekül, als den Disacchariden zukommt. Nach HILGERS Analysen besitzt das Honigdextrin die Formel $(C_6H_{10}O_5)X$; wenn X den Wert 2 erhält, so wäre das Mol.-Gew. 324,16. Dieser Wert liegt tief unter den hier gefundenen Zahlen u. auch unter dem Quotienten $\frac{c}{s}$ des aschearmsten Rohdextrins, so daß seine Unrichtigkeit auch schon unabhängig von der Aschekorrektion angenommen werden kann. Der Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ entspräche das Mol.-Gew. 486,32, während das Mittel aus den gefundenen Werten 473 beträgt. Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen liegt innerhalb der durch die Kompliziertheit des Verf. bedingten Fehlergrenzen. Wenn somit hiernach mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß das Honigdextrin ein Trisaccharid ist, so wird man doch, besonders mit Rücksicht auf die an der chemischen Individualität des Stoffes bestehenden Zweifel, weitere Bestätigungen für erwünscht halten müssen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 405—19. Mai. Berlin.)
PROSKAUER.

Paula Köpcke, *Verdorbenes Pflaumenmus.* Neben der Analyse eines als verdorben bezeichneten Pflaumenmuses (I.) wurden noch solche von zwei anderen normal schmeckenden u. aussehenden Handelsproben (II. u. III.) ausgeführt. Die Analysenresultate dieser Proben waren folgende: W. 71,05 (I.); 39,28 (II.); 49,81% (III.). Flüchtige S. (als Essigsäure) 1,35; 0,12; 0,048%. Nichtflüchtige S. (als Äpfelsäure) 0,61; 1,12; 1,47%. Unlösliches 5,8; 4,99; 4,81%. Zucker (als Invertzucker) 3,97; 36,41; 29,29%. Asche 1,97; 1,64; 1,37%. Alkalität der Asche (ccm n. S.) 17,13; 19,16; 15,45%. P_2O_5 0,166; —; —%. Polarisation der Lsg. (1 = 10) invertiert, 200 mm-Rohr +0,04; +1,14; +1,11°. Zuckerfreier Extrakt 19,18; 19,32; 16,09%. Im Mikroskop waren bei I. beträchtliche Mengen von Hefezellen zu erkennen, welche auf Pflaumenmusgelatine zahlreiche Kolonien bildeten. Nach alledem mußte angenommen werden, daß das Mus I. durch zu großen W.-Gehalt u. ungeeignete Auf-

Digitized by Google

bewahrung in Gärung übergegangen war auf Kosten des Zuckers und unter nachheriger B. von Essigsäure. (Pharm. Zentralhalle **49**. 376—77. 14/5.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

G. S. Fraps, *Die ammoniaklösliche Phosphorsäure des Bodens.* Es wird häufig angenommen, daß die nach Entfernung des Kalks mit HCl im Boden vorhandene NH_3-lösliche *Phosphorsäure* sich in organischer Bindung befinde u. daß dieser von einigen Autoren als „Humusphosphorsäure" bezeichneten Phosphorsäure eine besondere Bedeutung zukomme. Unterss. des Vfs. über die ammoniaklösliche Phosphorsäure des Bodens haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

1. Mineralphosphate, besonders die Phosphate des Eisens u. des Aluminiums geben an Ammoniak Phosphorsäure ab, wenn man sie unter gleichen Bedingungen, wie den Boden mit diesem Lösungsmittel behandelt. 2. Nach der Säurebehandlung im Boden zurückbleibende absorbierte Phosphorsäure ist teilweise in NH_3 l. 3. Ein Teil der sogenannten Humus-Phosphorsäure muß anorganischen Ursprungs sein. Ein Anwachsen der ammoniaklöslichen Phosphorsäure während des Zerfalls der organischen Substanz im Boden beweist nicht, daß sich der Gehalt an organischer Phosphorsäure erhöht hat. 4. Ca $^1/_6$ der NH_3-l. Phosphorsäure einiger Minnesota-Böden ist mit dem Ton vereinigt, $^1/_3$ mit der organischen Substanz u. $^5/_6$ bleiben in Lsg. 5. Die mit der organischen Substanz vereinigte Phosphorsäure ist nicht beträchtlich. Ihre Menge wird nicht vergrößert, wenn man die organische Substanz bei Ggw. von Phosphorsäure fällt, noch wird sie verringert, wenn man die organische Substanz in Lsg. bringt, mit Kalk fällt, den Kalk entfernt, den Nd. in NH_3 löst u. wieder fällt. Vf. nimmt an, daß sich dieser Teil der Phosphorsäure in organischer Bindung befindet. 6. Die mit dem Ton vereinigte Phosphorsäure geht wahrscheinlich nicht in Lsg., die Phosphorsäure im Filtrate ist zum größten Teil anorganischen Ursprungs u. stammt von Eisen- u. Aluminiumphosphaten. 7. Die Menge der organischen Phosphorsäure ist bedeutend kleiner, als angenommen worden ist und ist deshalb auch von geringerer agricultureller Bedeutung. (Amer. Chem. Journ. **39**. 579—86. Mai. Texas Exp. Station.) ALEXANDER.

H. G. Söderbaum, *Vegetationsversuche mit gefälltem Calciumphosphat.* Die nach dem Verf. von PALMAER (D.R.P. 146060 und 157150; C. **1904**. I. 232 und **1905**. I. 909) hergestellten *Phosphorsäuredünger* hat Vf. in mehrjährigen Gefäßverss. geprüft. Vorausgesetzt, daß ihre Zus. dem eines Diphosphats entspricht, zeigen sie eine ebenso große u. ebenso andauernde Düngewrkg. wie Superphosphat u. werden wie dieses in ihrer Wrkg. durch eine reichliche Beigabe von $CaCO_3$ nicht wesentlich beeinträchtigt. Die älteren, hauptsächlich aus Tricalciumphosphat bestehenden Prodd. besaßen dagegen eine erheblich geringere Wirksamkeit, die überdies durch $CaCO_3$-Zugaben noch weiter vermindert wurde. Das 1906 geprüfte, fabriksmäßig gewonnene Calciumphosphat enthielt neben 25,31% Glühverlust, 0,89% in S. unl. Stoffen, 0,59% SiO_2, 0,70% SO_3, 1,92% Fe_2O_3, 30,52% CaO und 0,70% MgO 39,02% P_2O_5, wovon 36,66% citratlöslich (nach PETERMANN) und 16,61% in CO_2-haltigem W. (0,44 g CO_2 in 1 l) l. waren. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 506—10. April. Stockholm.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Marcusson, *Die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöles.* Vf. ist es gelungen, aus künstlichen Schmierölen durch Druckdest. eine Naphtha zu erhalten, deren

Digitized by Google

Aktivität fast völlig der natürlichen gleicht. 25 g unverseifbare Anteile aus deutschem Wollfettolein (α_D = +15°, D.^{15} 0,9106) wurden in einem Knierohr auf 300—360° erhitzt. Es wurden ca. 15 ccm hellgelbes Öl überdestilliert von D.^{15} 0,858, α_D = +5,25°. Die Petroleumfraktion (35,7%) hatte α_D = +2,0°, nach Raffination mit kons. H_2SO_4 α_D = +1,5°. Ebenso verhielten sich die unverseifbaren Stoffe eines Oleins, das aus Talg gewonnen war. α_D vor der Dest. = +3,6°, α_D des Druckdestillates = +1,08°. Das Petroleum (43%) hatte α_D = +0,44°. Das im Rohr verbliebene Prod. enthielt neben Schmieröl asphaltartige Stoffe und festes Paraffin. Bezüglich der Einwände Vfs. gegen NEUBERGs Ansicht der B. des Erdöles aus den Proteinfettsäuren cf. Original. Wenn auch die Fäulnisfettsäuren zu der optischen Aktivität des Erdöles beitragen können, kommen sie höchstens für die optisch-aktiven Nebenbestandteile in Betracht. Ferner muß es zugegeben werden, daß, nach der Ansicht von ZALOZIECKI und KLARFELD, Terpene und Harze an der Aktivität des Erdöles Anteil haben können, wenn auch dieses noch in keiner Weise erwiesen ist. Wahrscheinlich bedingen eine Reihe von Stoffen das Drehungsvermögen des Erdöles; nach den bisherigen Unterss. dürfte aber den Abkömmlingen des Cholesterins die Hauptrolle zukommen. (Chem.-Ztg. **32**. 377—78. 11/4. u. 391. 15/4. K. Materialprüfungsamt.) RONA.

W. Spring, *Weitere Mitteilung über den Ursprung der grünen Nuancen der natürlichen Wasser.* (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 262—72. — C. **1908**. I. 1738.) BLOCH.

José Muñoz del Castillo, *Die Radioaktivität der Quellen des Leres.* Der Lerezfluß fließt im Nordosten von Spanien und ergießt sich in den atlantischen Ozean. Einige seiner Quellen sind radioaktiv, und zwar stärker als alle bisher bekannten Mineralwässer. 1 l des Wassers ruft einen Spannungsabfall von 10000 Volt pro Stunde hervor. Die Abnahme der Aktivität mit der Zeit beweist, daß dieselbe vornehmlich durch Radiumemanation bedingt ist. Ein aktivierter Draht zeigt jedoch mit großer Genauigkeit das Zerfallsgesetz des aktiven Beschlages von Aktinium. Es ist daher möglich, daß entweder diese beiden Elemente im Wasser vorhanden sind, oder daß ein neues Element vorliegt, daß seinen Eigenschaften nach zwischen Radium und Aktinium steht, und für das der Name *Gallaicum* in Vorschlag gebracht werden könnte. Der Rückstand des W. besitzt eine geringe konstante Aktivität, die bei der Analyse den Rkk. des Eisens folgt und daher möglicherweise Aktinium ist. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 339—49. 15/4. Madrid. Univ.) SACKUR.

H. Henriet u. M. Bonyssy, *Über den Ursprung des atmosphärischen Ozons und über die Gründe der Schwankungen der Kohlensäure der Luft.* Bestimmt man täglich den CO_2- u. Ozongehalt der Luft, so beobachtet man, daß, wenn der Ozongehalt zunimmt, der CO_2-Gehalt abnimmt u. umgekehrt. Der Ozongehalt ist am größten bei West- u. Südwestwinden, am geringsten bei Ostwind; umgekehrt ist der CO_2-Gehalt am größten bei Ost- u. Nordostwinden u. am geringsten bei Südwestwind. Der Regen bewirkt unter sonst gleichen Verhältnissen, stets eine Zunahme des Ozon- u. eine Abnahme des CO_2-Gehalts. Das Sonnenlicht beeinflußt bei völlig klarem Himmel den CO_2-Gehalt der Luft nicht merklich, erhöht aber stets den Ozongehalt derselben nicht unbeträchtlich. Die Nebel verursachen eine bedeutende Zunahme des CO_2-Gehalts, aber nur so lange, wie sie vorhanden sind, da sie lediglich ein Aufsteigen der CO_2 in die oberen Schichten der Atmosphäre verhindern.

Das Ozon der Luft bildet sich auf Kosten des O der oberen Regionen unter

Digitized by Google

dem Einfluß der ultravioletten Sonnenstrahlen. Das Ozon wird zunächst durch den Wind, dann durch den Regen in die Nähe der Erdoberfläche gebracht. Bei ruhigem Wetter u. vollkommen durchsichtiger Atmosphäre wirken die Sonnenstrahlen auch auf die unteren Luftschichten und vermehren so deren Ozongehalt. Alle Schwankungen des CO_2-Gehalts unterhalb des normalen Gehalts rühren von der Luft der oberen Regionen her; der CO_2-Gehalt schwankt daher im umgekehrten Sinne wie der Ozongehalt. Die Veränderungen des CO_2-Gehalts oberhalb des normalen Gehalts sind stets auf lokale Erscheinungen, wie Atmen der Menschen und Tiere auf den Straßen der großen Städte, Verbrennungen in der Nähe des Ortes, wo die Luftanalyse ausgeführt wird, Fehlen von Luftströmungen während der Nebel etc., zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 977—78. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

D. Smirnow, *Über den täglichen Gang des Potentialgefälles.* Man kann den täglichen Gang des Potentialgefälles als Wrkg. der niedriger liegenden Luftschicht ansehen, ohne die Wrkg. der höheren Schichten in Betracht zu ziehen. Die Veränderungen in dem Ionengehalt der niedrigeren Luftschicht sind groß genug, um die Schwankungen zu erklären. Bezüglich der meteorologischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Physikal. Ztschr. **9**. 337—40. 15/5. [6/4.] St. Petersburg. Phys. Zentr. Observ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

M. Pleissner, *Eine neue Tauchelektrode.* Die Best. *des elektrischen Leitvermögens* kann bei der *Wasseruntersuchung* wertvolle Daten liefern u. eignet sich besonders zur Feststellung der Frage, ob Brunnen durch Flußwasser beeinflußt werden. Die App. zu der von F. KOHLRAUSCH angegebenen Methode der Best. des Leitvermögens mit Hilfe von Wechselströmen lassen sich mit Leichtigkeit in einen kleinen transportablen Kasten unterbringen. Er enthält zwei Trockenelemente, einen kleinen Einschalter, ein Mückentoninduktorium nach OSTWALD, eine Walzenbrücke nach KOHLRAUSCH, einen kleinen Widerstandskasten mit Widerständen von 10, 100 u. 1000 Ohm, ein Hörtelephon in Dosenform u. Antiphon, eine Tauchelektrode mit $1^1/_2$ m langem Kabel, ein Thermometer mit $^1/_{10}°$ Einteilung, einen kleinen Eimer aus Emaille oder Porzellan. Die Tauchelektrode kann zwar direkt in den Flußlauf oder Brunnen eingehängt werden, häufig jedoch mißt man das Leitvermögen im Eimer selbst. Die Elektroden bei dem von Vf. beschriebenen Apparate sind aus Platindrahtnetz gebildet und dieses durch teilweises Einschmelzen starr auf einer Unterlage von Jenaer Geräteglas befestigt. Die Elektrode für Widerstände von 1000 Ohm wird aus einer weiten, unten offenen u. oben mit Kautschukstopfen verschlossenen Glasröhre hergestellt, in die eine zweite engere derart eingesetzt ist, daß sie mit ihrem zugeschmolzenen unteren Teile frei in einen Hohlraum zu hängen kommt. Dieser Teil der Innenröhre ist mit Schrot gefüllt, um den App. zu beschweren u. ihm eine sichere Stellung beim Eintauchen zu geben. Der Hohlraum füllt sich mit der zu messenden Fl., sobald der App. eingetaucht wird. In halber Höhe des Hohlraumes sind am äußeren Glasrohre an der Innenwand u. am inneren Glasrohre an der Außenwand, einander gegenüber, die beiden Zylinder aus feinmaschigem Platindrahtnetz so eingeschmolzen, daß die einzelnen Drähte der Netze zur Hälfte in die Glasmasse eingebettet sind. Die Netze sind durch Platindrähte mit mehrdrähtigen Leitungsschnüren verbunden. Letztere gehen durch die Wandungen der inneren Glasröhre zu den Bohrungen des Kautschukstopfens, der das äußere Rohr verschließt. — Bei Unterss. von W. mit einem spez. Widerstand von weniger als 2000 Ohm, werden die Elektroden mit Platinmohr „platiniert". — Vf.

Digitized by Google

hat den App. kontrolliert. Nach den Vers. scheint die Stellung der beschriebenen Taschelektrode in dem zu messenden Medium ohne Einfluß auf das Resultat der Messung des elektrischen Leitvermögens zu sein. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **26**. 444—48. Mai.) PROSKAUER.

H. Wefers-Bettink, *Auswaschen voluminöser Niederschläge.* Hierzu empfiehlt sich die Verwendung eines starkwandigen Becherglases, in welches man ein gebogenes Trichterrohr einhängt in der Weise, daß das trichterförmige Ende des Rohrs sich innerhalb des Becherglases und zwar nahe dem Boden desselben befindet. Über die in das Becherglas eingetauchte Öffnung des Trichters wird ein gehärtetes Filter gewickelt, wogegen das außerhalb des Becherglases sich befindende Ende des Trichterrohrs nach unten herabhängt und in eine durch eine Klemmschraube verschließbare Spitze ausläuft. Der App. wirkt als Heber und zieht die im Becherglas enthaltene Fl. ab, wogegen der Nd. zurückbleibt. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 597—99. 23/5. Utrecht.) HENLE.

W. Bratkowski, *Über colorimetrische Methoden.* Es werden die bekannten Prinzipien der Colorimetrie besprochen und eine Anzahl der in der Praxis gebrauchten Colorimeter beschrieben. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 159—67. 15/5.) HENLE.

O. Carrasco u. E. Belloni, *Über die Verwendung eines neuen Katalysators in den Verfahren zur Elementaranalyse der organischen Substanzen nach Carrasco-Plancher.* Die Verwendung von Kupferoxyd oder Bleichromat bei dem Verf. von CARRASCO-PLANCHER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. II. 608. 613; C. **1906**. I. 699. 701.) besitzt den Nachteil, daß im ersteren Fall bisweilen eine schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt, im letzteren Fall das Glas stark angegriffen wird. Vff. beseitigen diese Übelstände dadurch, daß sie an Stelle von Kupferoxyd oder Bleichromat *stark platinierten, unglasierten Porzellansand* (Biskuitporzellan) verwenden. Zur Darst. des platinierten Porzellansandes (Bezugsquelle: CARLO ERBA, Mailand) zerkleinert man Tiegel aus französischem Porzellan in Bronzemörsern, siebt das Pulver durch zwei Siebe, von denen das eine 80, das andere 400 Maschen auf den qcm zählt, wäscht den auf dem letzteren Siebe zurückbleibenden Sand mit W., erhitzt ihn mit Königswasser, wäscht ihn von neuem und glüht ihn in einer Platinschale. 50 g dieses Porzellansandes befeuchtet man in einer Porzellanschale mit einer Lsg. von 1 g Platinchlorid in 20 ccm salzsaurem W., trocknet die M. auf dem Wasserbade ein, übergießt sie mit überschüssiger konz. NH_4Cl-Lsg., läßt das Ganze etwa 6 Stunden stehen, gießt die überschüssige Fl. ab, trocknet die M. auf dem Wasserbade und glüht sie in einem Platintiegel. Schließlich wiederholt man die Platinierung noch einmal mit der gleichen Menge Platinchlorid. Das so gewonnene platinierte Biskuit ist äußerst wirksam. Vorteilhaft ist es, die innere Röhre des Verbrennungsapp. ebenfalls aus Biskuitporzellan herzustellen und sie in der gleichen Weise zu platinieren. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 469—73. 16/5. Chem. Lab. d. Firma CARLO ERBA in Mailand u. Dergano.) DÜSTERBEHN.

J. Klimont, *Über die Berechnung der Zusammensetzung von Steinkohlen.* Der verbrennliche Schwefel ist in die prozentuelle Zus. mit einzubeziehen, da er in der Asche nicht mit erscheint, und somit der O- und N-Gehalt ohne seine Berücksichtigung zu groß ausfallen würde. Abgesehen von der geringen Menge organisch gebundenen S stammt die Hauptmenge des verbrennlichen S aus dem Schwefelkiese, der sich nach $2FeS_2 + 15\,O = Fe_2O_3 + 4SO_2$ umsetzt. Für $2S_2$ tritt also O_5 ein; somit darf nicht der gesamte verbrennliche S, sondern für 1 Teil davon nur 0,626 Teile S einbezogen werden. Es empfiehlt sich, aus der Asche die

Digitized by Google

Mineralsubstanz zu berechnen, die aus ersterer durch Hinzunahme der Menge des verbrennlichen S × 0,626 entsteht. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 134—35. 15/5.) RÜHLE.

J. J. P. Valeton, *Über die Reaktionen der Pentathionsäure in wässeriger Lösung.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 149—52. 15/5. — C. **1907**. II. 1114.) HENLE.

Edmund Knecht, *Volumetrische Bestimmung der Chlorate.* Zwischen Titantrichlorid und Kaliumchlorat erfolgt in Ggw. von HCl die Rk.:

$$6TiCl_3 + KClO_3 + 6HCl = 6TiCl_4 + KCl + 3H_2O.$$

Der quantitative Verlauf derselben macht sie zur Grundlage eines maßanalytischen Verf. geeignet, bei welchem der Überschuß des angewandten $TiCl_3$ mit Ferrisalz zurücktitriert wird. Zur Ausführung einer Analyse bringt man 5 ccm konz. HCl in ein konisches Gefäß, durch welches ein dauernder Strom von Kohlensäure geht; hierzu fügt man 50 ccm einer eingestellten $TiCl_3$-Lsg. (1 ccm = ca. 0,0015 g Eisen; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3819; C. **1907**. II. 1709) und 10 ccm der Chloratlsg. (1 g in 500 ccm); nach wenigstens 3 Minuten setzt man Rhodankalium hinzu u. titriert mit Eisenalaunlsg. Da die Titanlsg. auf Ferrosalz eingestellt ist, so sind 6 Atome Eisen einer Molekel Chlorat äquivalent. Zur Best. von Chlorat in Chlorkalk bestimmt man das Hypochlorit durch Titration des aus KJ freigemachten J mittels Hydrosulfits in Ggw. von Essigsäure und in einer zweiten Portion Hypochlorit und Chlorat zusammen mit $TiCl_3$. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 434—35. 15/5. [6/3.*] Manchester.) FRANZ.

H. Droop Richmond, *Stickstoffbestimmung. Teil I. Der Stickstofffaktor für Casein.* Da N-Bestst. in Lactalbumin u. Casein verschiedene Werte, 15,7, bezw. 14,2% N ergeben hatten, bestimmte Vf. N nach DUMAS und nach KJELDAHL und fand, daß nach DUMAS höhere Zahlen erhalten werden, weil dabei etwas CO nicht vollständig verbrennt, während die KJEHLDAHLsche Methode stets gute Resultate liefert und daher für alle Bestst. in Eiweißkörpern brauchbar ist. Der Grund für den niederen N-Wert lag an einem Fettgehalt von 1,9% des Präparates. Der N-Faktor für Casein ist also wie bisher angenommen 6,37. (The Analyst **33**. 179 bis 180. Mai.) DITTRICH.

H. Droop Richmond, *Stickstoffbestimmung. Teil II. Triazostickstoff.* Manche Körper mit Triazogruppen geben beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 genau zwei Drittel ihres N als Gas ab, während der Rest in ein Amin übergeht; Triazoessigester lieferte dagegen 16,3% statt 21,7% N. Setzt man aber Formaldehyd zu, welcher große Neigung hat, mit den Aminen Kondensationsprodd. zu bilden, so erhält man immer richtige Resultate, u. man kann dann den Amin-N nach KJEHLDAHL bestimmen. Die Ausführung geschieht im LUNGEschen Nitrometer: 0,1 bis 0,2 g Substanz werden mit 0,2 ccm A. in dasselbe gespült, ca. 2 Tropfen 40%ig. Formaldehydlsg. zugesetzt u. dann in einzelnen Portionen 10 ccm konz. H_2SO_4 zufließen gelassen. Nach dem entstehenden Aufbrausen wartet man mit dem weiteren Zusatz, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Wenn man das Gasvolumen abgelesen hat, spült man den Rückstand mit konz. Schwefelsäure in ein KJEHLDAHLsches Kölbchen, setzt Zinkstaub hinzu und führt die N-Best. aus. Wurde Formaldehyd nicht zugegeben, so roch das Gas stark nach Blausäure, welche sich durch Dest. leicht quantitativ bestimmen ließ. Ist nur eine Triazogruppe an ein C-Atom gebunden, so ist, wie die zahlreichen Analysen zeigen, der Unterschied in den Resultaten mit und ohne Formaldehyd nicht bedeutend, doch scheint derselbe die Rk. besser zu regulieren, wenn aber zwei Triazogruppen mit einem C-Atom

Digitized by Google

verbunden sind, dann muß zur Erlangung richtiger Resultate unbedingt Formaldehyd zugesetzt und außerdem eine Korrektur für CO angebracht werden. (The Analyst **33**. 180—84. Mai.) DITTRICH.

J. R. Purvis und **R. M. Courtauld**, *Die Grenzen der Nitratbestimmung mit dem Kupfer-Zinkpaar.* Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht in einer Eiweißlsg. in Ggw. eines Kupfer-Zinkpaares mehr Ammoniak als in der Lsg. selbst, während nach Zusatz von Kaliumnitrat schwankende Resultate erhalten werden, da zum Teil mehr, zum Teil aber auch weniger NH_3 gefunden wird, als der zugesetzten Nitratmenge entspricht; in den letzteren Fällen läßt sich in der Lsg. Nitrit nachweisen. Die Ursache der Ammoniakabspaltung aus den Eiweißkörpern liegt vielleicht in einer Wrkg. des elektrolytischen Sauerstoffs. Bei der Unters. von Abwässern auf Nitrate können in Ggw. größerer Mengen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen durch diese Wrkg. des Kupfer-Zinkpaares recht beträchtliche Fehler entstehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 441—46. [9/3.*] Cambridge. ST. JOHNS College und PEMBROKE College. Sep.) FRANZ.

W. Gemmell u. **S. L. Archbutt**, *Die Bestimmung des Phosphors in Phosphorzinn.* Die Einw. von Königswasser auf eine Phosphor-Zinn-Legierung ist so heftig, daß der sich schnell entwickelnde Phosphorwasserstoff sich entzündet. Dagegen erzielt man eine ruhige Auflösung der Legierung ohne Verlust an Phosphor durch Behandlung mit Salpetersäure (D. 1,2); nach Beendigung der Rk. dampft man ein und zieht den trocknen Rückstand mit w., verd. HNO_3 aus, wobei Zinndioxyd und Zinnphosphat zurückbleiben. Um nun die Phosphorsäure in eine l. Form überzuführen, schmilzt man den Rückstand entweder mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Schwefel, oder mit Kaliumcyanid. Im ersten Fall entsteht ein l. Gemisch von Natriumphosphat und Natriumsulfostannat, aus dessen Lsg. Salzsäure Schwefelzinn fällt; letzteres schließt aber etwas Phosphorsäure ein. Aus dem Filtrat wird die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Durch die Cyanidschmelze wird das Zinn zu Metall reduziert; nach dem Erkalten zieht man mit W. aus, macht mit HCl sauer, kocht die Blausäure fort, neutralisiert nahezu, fällt etwas gel. Zinn mit H_2S und fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit dem Magnesiagemisch. Bei beiden Methoden kann die alkal. Schmelze im Porzellantiegel zu einer Verunreinigung des gefällten Phosphats durch Aluminiumoxyd und Kieselsäure führen, und in beiden Fällen ist die erste Trennung von Phosphor u. Zinn unvollständig, so daß stets eine besondere Behandlung notwendig ist.

Von diesen Nachteilen ist das folgende Verf. frei. 2—5 g der Legierung bringt man in einen 500 ccm-Kolben, der einen Tropftrichter u. ein Ableitungsrohr trägt; der Hahn des Tropftrichters ist ein Zweiwegehahn u. ermöglicht den Eintritt von Gas oder Fl. in den App.; das Ableitungsrohr ist mit 3 Waschflaschen verbunden, von denen die beiden ersten mit Brom und W., die dritte nur mit Bromwasser beschickt sind. Nachdem man ca. 5 Minuten lang Kohlensäure durch den App. hat gehen lassen, läßt man 50—100 ccm kons. HCl einfließen u. erwärmt gelinde. Der entweichende Phosphorwasserstoff wird quantitativ vom vorgelegten Bromwasser absorbiert. Schließlich erhitzt man bis zum gelinden Sieden und leitet wieder Kohlendioxyd durch den App. Den Inhalt der Waschflaschen bringt man in ein Becherglas, verjagt das Brom durch Kochen, engt die Lsg. etwas ein und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Etwa vorhandenes Arsen kann nach dem Auflösen des Pyrophosphats in HCl durch H_2S gefällt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 427—28. 15/5. [8/4.*] Liverpool. The National Physical Lab.) FRANZ.

R. Wörner, *Zur Bestimmung des Phosphors in Phosphorölen.* Eine dem von

Digitized by Google

NEUMANN (DU BOIS-REYMONDs Arch. **1897**. 552; C. **98**. I. 219; Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1900**. 159; C. **1900**. I. 571) ausgearbeiteten Verf. zur alkalimetrischen Best. der H_3PO_4 in Stoffwechselprodd. ähnliche Methode zur Best. des P in Phosphorölen gibt Vf. wie folgt an: Zu 5 g Phosphoröl setzt man tropfenweise unter Schütteln 5 ccm rauchende HNO_3. Wenn die Einw. nachläßt, erwärmt man vorsichtig, bis die starke Entw. der braunen Dämpfe schwächer wird und der Rückstand sich dunkler zu färben beginnt. Unter fortwährenden gelindem Erwärmen werden tropfenweise 10 ccm Säuregemisch (gleiche Raumteile kons. H_2SO_4 und HNO_3) hinzugefügt und vorsichtig weiter erwärmt, bis sich der Kolbeninhalt dunkler färbt, dann wieder HNO_3 zutropfen gelassen, bis die starke Entw. der braunen Dämpfe nachläßt. Darauf erhitzt man weiter, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen und setzt, falls dabei die Braunfärbung nicht verschwunden ist, noch etwas HNO_3 zu. Der erkaltete Rückstand wird mit 20 ccm W. verd. u. einige Minuten gekocht, mit 80 ccm W. und 30 ccm einer 50%ig. Ammoniumnitratlsg. versetzt, so lange auf ca. 80° erwärmt, bis keine Blasen mehr aufsteigen und die H_3PO_4 mit 25 ccm einer 10%ig. wss. Lsg. von molybdänsaurem Ammoniak (für 10—15 mg P berechnet) gefällt, $^1/_2$ Minute durchgeschüttelt u. 15 Minuten stehen gelassen. Der Nd. wird durch Dekantieren mit k. W. säurefrei gewaschen, dann in $^1/_5$-n. NaOH gel., ein Überschuß von 4—5 ccm Lauge hinzugegeben, NH_3 durch Erhitzen ausgetrieben und nach dem Abkühlen unter Zusatz von viel Phenolphthalein mit $^1/_5$-n. H_2SO_4 zurücktitriert. 1 ccm $^1/_5$-n. NaOH entspricht 0,5536 mg P. (Pharmaz. Ztg. **53**. 398. 16/5. Posen. Chem. Abt. d. Hyg. Inst.) HEIDUSCHKA.

Paul Frion, *Über das Mitreißen löslicher Körper durch gewisse Niederschläge.* Aus Verss. über die Mitfällung von Mg- u. La-Salzen durch $BaSO_4$ bezüglich der Wrkg. des Mediums u. der Konzentration u. der Wertigkeit des mitgefällten Ions kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. 1. Das Mitreißen ist stärker im basischen Medium, als im neutralen u. in diesem stärker, als im sauren. 2. Die Mitfällung nimmt mit der Konzentration des mitgerissenen Ions zu und ebenso mit dessen Wertigkeit. 3. Der fällende Nd. wirkt um so besser, je verdünnter er in Anwendung kommt.

Vf. sucht die Resultate aus den Gesetzen der Kontaktelektrizität zu deuten. Danach rührt die Ladung, welche das einzelne Teilchen aufnimmt, von $H^{\cdot}$ oder OH' her u. nimmt bei Ggw. polyvalenter Ionen von entgegengesetzteren Vorzeichen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 925—26. [4/5*.].) LÖB.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Verfahren zur raschen Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt in unbestimmtem Verhältnis.* Die das Ni und Co enthaltende Lsg. wird konz., mit NH_3 neutralisiert und mit gesättigter NH_4-Molybdatlsg versetzt; alsdann bringt man die Lsg. in ein für diesen Zweck eingerichtetes, am unteren Ende kalibriertes und graduiertes Glasrohr, und in ein zweites, gleiches Rohr bringt man die gleiche Menge NH_4-Molybdatlsg. vermischt mit einer bekannten Menge titrierter Ni-Lsg. Man erhitzt die beiden Glasgefäße, läßt erkalten, setzt sie in eine hierfür bestimmte Zentrifuge, schleudert 2—3 Minuten lang, liest die Höhe des unl. Ni-Nd. in den beiden Glasrohren ab u. berechnet hieraus den Ni-Gehalt der zu untersuchenden Lsg. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 155—56. April). HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Mikrochemischer Nachweis des Nickels.* Wenngleich Co im Gegensatz zu Ni kein unl. Doppelsalz mit NH_4-Molybdat liefert (Bull. Soc. Chim. Belgique **21**. 404; C. **1907**. II. 1356), so hat sich doch gezeigt, daß beim Eindampfen einer Co-Lsg. mit NH_4-Molybdat ein Doppelmolybdat ausfällt, das zuweilen in viereckigen, rosafarbigen Lamellen erscheint. Um diese von dem entsprechenden Ni-Salz

Digitized by Google

zu unterscheiden, muß man sie im reflektierten Licht betrachten oder aber mit NaOH und H_2O_2 behandeln, wodurch die Co-Molybdatkrystalle geschwärzt werden, während das Ni-Salz unverändert bleibt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 156—57. April.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Quantitative gesonderte Bestimmung des Nickels und Kobalts in einer Lösung, die frei ist von andern Elementen.* Die das Ni und Co enthaltende Lsg. wird schwach sauer gemacht, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und in zwei Teile geteilt; in der einen Hälfte bestimmt man alsdann die Gesamtmenge an Co und Ni, entweder elektrolytisch oder gewichtsanalytisch. Die zweite Hälfte konz. man auf 10—20 ccm, schlägt das Ni in einem Erlenmeyerkolben mit NH_4Cl und h., überschüssiger NH_4-Molybdatlsg. nieder, erhitzt, läßt erkalten, filtriert den Ni-Nd. in einen Goochtiegel ab, wäscht mit kaltgesättigter NH_4Cl-Lsg., löst den Nd. in 200—250 ccm h. W., versetzt mit KOH und einigen Tropfen Br und wägt das ausgeschiedene Ni entweder direkt oder löst es wiederum auf und bestimmt es durch Elektrolyse. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 157—58. April.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Abscheidung und Bestimmung des Nickels in Gemischen mit Kobalt und allen Elementen, die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden.* Handelt es sich um ein Gemisch von Ni mit Co, Fe und Mn, so löst man die analysierende Substanz auf, konzentriert, neutralisiert, und versetzt mit NH_4Cl u. NH_4-Molybdat; über das weitere Verf. ist in der Hauptsache schon früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1334; C. **1908**. I. 673) berichtet worden. — Hat man es zu tun mit einem Gemisch von Ni mit Co, Fe, Zn, Mn, Cr, U, Al, Mg, Ba, Ca u. Sr, so verfährt man wie folgt. Man neutralisiert die Lsg., bis sie nur noch schwach sauer reagiert, konz., versetzt mit NH_4Cl u. h., überschüssiger NH_4-Molybdatlsg., schüttelt etwa 2 Minuten bei 60—70°, läßt erkalten, filtriert u. wäscht mit k., kons. NH_4Cl-Lsg.; auf dem Filter bleiben Ni, Fe, Al, ein großer Teil des Cr, etwas Mn u. Zn, Spuren von U, u. Ca, Sr, Ba. Man kocht den Nd. mit W. u. überschüssigem NH_3, wodurch das Ni in Lsg. gebracht wird, filtriert, versetzt mit überschüssigem KOH, kocht zur Verjagung des NH_3, fügt etwas Br hinzu, filtriert das gebildete Ni-Oxyd ab, wäscht aus, löst wiederum mit Hilfe einer S. und bestimmt in der resultierenden Lsg. das Ni durch Elektrolyse. (Bull. Soc. Chim Belgique **22**. 158—62. April. Lima.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Rascher qualitativer Nachweis des Nickels in Gegenwart aller Elemente, die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden.* Die zu untersuchende saure Lsg. wird eingedampft, partiell neutralisiert und mit einem großen Überschuß einer gesättigten, sd. Lsg. von NH_4-Molybdat versetzt; man schüttelt, läßt erkalten, filtriert, wäscht den Nd. mit einer k., gesättigten NH_4Cl-Lsg. aus und behandelt ihn mit h. NH_3-Lsg., wodurch Ni u. Zn gelöst werden. Man filtriert, fügt zum Filtrat einen großen Überschuß von KOH hinzu, erhitzt zur Verjagung des NH_3, läßt erkalten und versetzt mit Brom; bei Ggw. selbst ganz geringer Mengen von Ni tritt Schwarzfärbung ein. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 185—86. 15/5.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bemerkungen zu einer Notiz von Großmann und Schück über die Bestimmung des Nickels.* Die von GROSSMANN u. SCHÜCK (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 14; C. **1908**. I. 1089) gemachten Ausstellungen an dem vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 435; C. **1907**. II. 1356) vorgeschlagenen Verf. zum Nachweis des Ni bringen nichts positives, da Vf. selbst angegeben hat, welche Irrtümer bei Anwendung seiner Methode auftreten können, und wie dieselben zu vermeiden sind. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 186. 15/5.) HENLE.

Digitized by Google

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Blei in Weinstein, Wein- und Citronensäure.* Da Blei selbst in den reinsten Präparaten von Weinstein, Wein- u. Citronensäure nachzuweisen u. eine völlige Entfernung daher wohl nicht möglich ist, muß unbedingt eine Maximalgrenze für Blei in diesen Substanzen festgelegt werden, welche aber nach den Erfahrungen der Vff. höher sein kann, 0.005%, als wie sie von MACFADDEN (The Analyst **32**. 189; C. **1907**. II. 185) auf Grund weniger Analysen bestimmt worden ist, nämlich nur 0,002%. — Zum *Nachweis* von Blei benutzen sie die colorimetrische Methode mit Ammoniumsulfid bei Ggw. von Cyankalium. Sie lösen 10 g Weinstein in 50 ccm W. u. 40 ccm doppelt normalem NH_3, füllen auf 100 ccm mit W. auf und filtrieren durch ein trockenes Filter; für 10 g Weinsäure nehmen sie 81 ccm 2-n. NH_3 u. 9 ccm W., u. für 10 g Citronensäure 85 ccm 2-n. NH_3 und 5 ccm W. Zu je 50 ccm der Filtrate geben sie 0,1 g KCN und 1 ccm farblose starke $(NH_4)_2S$-Lsg. und vergleichen die entstandene Färbung mit Lsgg. von bekanntem Gehalt. Einige Proben Weinstein gaben bereits in der alkalischen Lsg. eine bräunliche Färbung, welche vielleicht durch organische Substanzen veranlaßt war; vor dem Zusatz von $(NH_4)_2S$ muß man an Normalvergleichslsgg. die dadurch nötig werdende Korrektur ermitteln und später in Abzug bringen. Ferner müssen die Vergleichslsgg. ebenfalls Weinsäure enthalten, da wss. Bleilsgg. andere Resultate geben. Andere Metalle, wie Kupfer, Zinn und Eisen stören die Pb-Rk. nicht, außer wenn letzteres in größeren Mengen vorhanden ist; nur Wismut gibt eine ähnliche Färbung. Zum Nachweis benutzen sie die Rk. mit KJ: sie lösen 5 g Wein- oder Citronensäure in 50 ccm W. oder 5 g Weinstein in 27 ccm n. HCl u. 23 ccm W., fügen 1 g KJ hinzu u. filtrieren; selbst 0,1 mg Bi gibt noch eine tiefgelbe Färbung, u. der Bi-Gehalt kann mit Vergleichslsgg. von Bi-Nitrat, welche mit Wein- oder Citronensäure versetzt sind, ermittelt und von Pb in Abzug gebracht werden. (The Analyst **33**. 173—78. Mai. [1. April.*]) DITTRICH.

H. Wefers-Bettink, *Entfernung von Kupfer aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Man fügt zu der Cu-haltigen Fl. einige Gramm $CaCO_3$, erhitzt ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten und filtriert. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 599 bis 600. 23/5. Utrecht.) HENLE.

E. Pannain, *Rasche Analyse der Bäder für Galvanoplastik.* Zur Best. von Cu und freier H_2SO_4 in galvanoplastischen Bädern gibt Vf. ein leicht anwendbares, zuverlässiges Verf. an, das auf der Kombination von zwei jodometrischen Methoden beruht. Zur Best. des Cu ermittelt man mit einer titrierten Hyposulfitlsg. die durch Einw. einer überschüssigen KJ-Lsg. auf $CuSO_4$ nach der Gleichung:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2J + 2K_2SO_4$$

freigemachte Jodmenge. Nach dieser ersten Titration bestimmt man die Menge der freien S., indem man in derselben Lsg. nach Zusatz von Kaliumjodat das freigemachte Jod mit Hyposulfit ermittelt. Die galvanoplastischen Bäder enthalten im Liter etwa 200 g $CuSO_4$ u. 50 g H_2SO_4. Ein bestimmtes Volumen der betreffenden Lsg. verd. man auf das 10-fache Volumen; 25 ccm der so verd. Lsg. gießt man in einen Kolben, der einen starken Überschuß von feingepulvertem KJ enthält, und titriert das Jod mit $^1/_{10}$-n. Hyposulfit und Jodstärke. Nach der Best. des Cu fügt man eine Kaliumjodatlsg. hinzu und titriert wieder das durch die Rk. zwischen KJ und KJO_3 bei Ggw. freier S. freigemachte Jod. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhält man die in 1 l der Badlsg. enthaltene Menge $CuSO_4$ durch Multiplikation der Zahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Hyposulfitlsg. mit 9,98, bezw. die vorhandene Menge H_2SO_4 durch Multiplikation mit 1,96. Zur Kontrolle bestimmt man in anderen 25 ccm der Lsg. bei gleichzeitiger Ggw. von KJ und KJO_3 die

Digitized by Google

Summe von $CuSO_4$ und H_2SO_4. (Gas. chim. ital. **38**. I. 352—55. 25/4. 1908. [Dez. 1907.] Rom. Chem. Lab. der Firma R. Zecca.) Roth-Cöthen.

Josef Trummer, *Über die beiden Methoden der Milchsäurebestimmung nach R. Kunz und W. Möslinger.* Bei einer vergleichenden Prüfung der genannten Verff. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß das Verf. von Kunz (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 673 und **6**. 721; C. **1901**. II. 601 und **1903**. II. 854) bei Anwendung einiger Modifikationen sich recht gut bewährt hat, in allen Fällen anwendbar ist und vor allem dort, wo es sich um den Nachweis von Milchsäure handelt, verläßlichere Werte liefert, wenn es auch etwas umständlicher und zeitraubender als das Verf. von Möslinger (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 1120; C. **1902**. I. 231) ist. Die Abscheidung der in W. unl. Ba-Salze nach Kunz ist besser mit heißgesättigtem Barytwasser als mit gepulvertem $Ba(OH)_2$ vorzunehmen. Aus dem eingeengten und mit verd. H_2SO_4 versetzten Filtrat von den unl. Ba-Salzen ist die Milchsäure bei Verwendung eines guten Schacherlschen Extraktionsapp. und bei lebhaftem Durchlaufen des Ä. mindestens 36 Stdn. lang auszuziehen. Milchsäure verflüchtigt sich nicht, wenn man dem äth. Extrakt vor dem Abdampfen 30 ccm W. zugibt und beim Abdestillieren der flüchtigen SS. mit Wasserdampf eine Einengung der Fl. vermeidet. Das Möslingersche Verf. führt in Mosten und Süßweinen, sowie in Nährlsgg., die Dikaliumphosphat enthalten, zu ganz unsicheren Ergebnissen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 492—505. April. Klosterneuburg. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) Mach.

Emm. Pozzi-Escot, *Methode zur volumetrischen Bestimmung der Weinsäure in den Weinsteinen und Weinhefen.* Man erschöpft 1 g Hefe oder Rohweinstein mit sd. Soda- oder Pottaschelsg., säuert 25 ccm der im ganzen 100 ccm betragenden Fl. mit HCl an, verjagt die CO_2 durch Kochen, macht mit NH_3 deutlich alkal., setzt 40 ccm alkoh. $^1/_{10}$-n.-$BaBr_2$-Lsg. u. etwa 75 ccm 95%ig. A. hinzu, schüttelt, filtriert das Bariumtartrat auf einem Goochfilter ab und wäscht es mit A. aus. Dieses Bariumtartrat kann man in $BaSO_4$ überführen und so die Weinsäure zur Wägung bringen. Vorzuziehen ist jedoch der folgende, maßanalytische Weg. Man versetzt das Filtrat des Bariumtartratniederschlages mit etwas W. u. überschüssigem Ammoniumoxalat, filtriert das ausgefällte Bariumoxalat ab, wäscht es mit schwach ammoniakalischem W. aus, durchstößt das Filter, spült den Nd. mit h. schwefelsäurehaltigen W. in ein Becherglas, setzt einen Überschuß von H_2SO_4 hinzu u. titriert die Oxalsäure mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$. Ist n die Anzahl der hierbei verbrauchten ccm $KMnO_4$-Lsg., so ergibt sich die in der Probe enthaltene Menge Weinsäure aus $(40 - n) \times 0{,}0075 \times 4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1031—32. [18/5.*].) Düsterbehn.

H. Jessen-Hansen, *Einige Bemerkungen über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung.* Bei der Darst. der Kupferlsg. für die Zuckerbest. nach Bang sind nicht nur die Temperaturgrenzen innezuhalten, sondern die vorgeschriebenen Konzentrationen der zusammenzugießenden Fll. genau zu beobachten. Auch die Schnelligkeit des Zuflusses der Hydroxylaminlsg. (am besten 20 ccm in 15 Sekunden), die Temperatur wie das Volumen sind nicht ganz gleichgültig. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die Bangsche Methode bequemer als die anderen zur Best. des Zuckers angegebenen ist, u. daß sie bei genauer Beobachtung der Vorschriften für die meisten Zwecke genügend genau ist. (Biochem. Ztschr. **10**. 249—57. 26/5. [24/4.] Kopenhagen. Karlsberglab.) Rona.

Artur R. Ling u. **G. Cecil Jones**, *Volumetrische Bestimmung reduzierender Zucker.* Teil II. *Die Grenzen der Genauigkeit der Methode unter mustergültigen*

Digitized by Google

Bedingungen. Vff. prüften die von dem einen von ihnen (LING) mit RENDLE (The Aanlyst **30**. 182; C. **1905**. II. 275) angegebene Modifikation der Zuckerbestimmungsmethode auf Genauigkeit, besonders da sich herausgestellt hatte, daß dieselbe etwas niedere Resultate als die Gewichtsanalyse ergab. — Der Indicator hat besser folgende Zus. (die früher angegebene Menge von 50 ccm HCl war ein Druckfehler, es muß heißen 5,0 ccm): Ammoniumthiocyanat 1,5 g, Ferroammoniumsulfat 1,0 g, gew. kons. Salzsäure 2,5 g, 10 g W.; zur Entfärbung muß wenig Zinkstaub zugesetzt werden; wird dies jedoch öfters wiederholt, so wird der Indicator unwirksam. Vor Beginn der Titration gibt man etwa ein Dutzend Tropfen des Indicators auf eine glasierte Porzellanplatte und bringt dann die Proben möglichst rasch in die Mitte, nicht an den Rand dieser Tropfen. — Alle zu den Versuchen verwendeten Zucker waren möglichst rein und praktisch frei von Asche. Dieselben werden nicht genau gewogen, sondern der Gehalt der Lsgg. durch D. aus Tabellen ermittelt, da beim Lösen von Zucker in W. Kontractionen eintreten. Vff. fanden (die Einzelheiten siehe im Original), daß bei Dextrose und Invertzucker die Resultate um $^1/_{400}$, bei Maltose um $^1/_{300}$, bei Laevulose um $^1/_{100}$ von dem berechneten Werte abweichen; das sind aber Resultate, welche den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen fast völlig gleichkommen. Die Methode ist also ebenso genau wie rasch ausführbar. (The Analyst **33**. 160—67. Mai. (März*].) DITTRICH.

Artur R. Ling u. **Theodore Rendle**, *Volumetrische Bestimmungen reduzierender Zucker.* Teil III. *Die Bestimmung von Sucrose und Invertzucker in Mischungen.* Vff. geben die auf Grund ihrer Methode (s. vorst. Ref.) bei Best. von Sucrose neben Invertzucker ermittelten nötigen Korrecturen, welche im Original nachzusehen sind. (The Analyst **33**. 167—73. Mai [März*].) DITTRICH.

F. Tschaplowitz, *Kakaobewertung. Entgegnung für Dr. H. Langbein* (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 241; C. **1908**. I. 975). Vf. hebt hervor, daß er in seiner früheren Arbeit (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 829; C. **1907**. II. 174) die Calorien als Wertzahlen nur zur Kennzeichnung des physiologischen Wertes u. nicht des Geldwertes in seine Vergleiche eingesetzt hat. Des weiteren führt er folgendes aus: Wenn Kakao als Nährmittel auf seinen physiologischen Wert geprüft werden soll, so sind sämtliche Reincalorien der einzelnen Nährstoffe zu addieren u. nicht bloß das Eiweiß in Betracht zu nehmen. Bei fortschreitender Entfettung des Kakaos treten prozentisch die Eiweißkörper mehr hervor. Es wird aber hierdurch weder der physiologische Wert, noch auch der Geldwert der fettarmen Sorten erhöht, sondern das Gegenteil tritt ein, weil das Eiweiß des Kakaos nur zu ca. 41% verdaulich ist und überdies der verdauliche Rest nur halb soviel Cal. für 1 kg an Kraft erzeugt (4800 Cal.) als die Kakaobutter (9300). Bei der Berechnung der Preiswerteinheiten des Kakaos ist der verdauliche Anteil von Eiweiß, Fett und Kohlehydrate in Ansatz zu bringen, außerdem ist die Menge des Fettes mit 3, die des Eiweißes mit 5 zu vervielfältigen. Die angegebenen Sorten ergeben sonach bei der Berechnung der physiologischen Werte (Reincalorien) und der Preiswerteinheiten folgende Zahlen:

Ölgehalt	Rein-cal.	Wert-einheiten	Ölgehalt	Rein-cal.	Wert-einheiten
Kakao mit . . 53%	5799	2008	Van Houten . 29,25%	4404	1842,2
„ „ . . 30 „	4343	1606,4	Vero . . . . 27,02 „	4254	1601,4
„ „ . . 15 „	3391	1343,2	Monarch . . 13,19 „	3409	1370,1

Die Verdaulichkeitskoeffizienten sind bei allen 6 Sorten die gleichen aus KÖNIGs Werk. Die Zus. der letzten 3 Sorten ist aus LANGBEINs Aufsatz entnommen. Die

Digitized by Google

unverdauliche Cellulose ist nur bei den ersten 3 Sorten abgezogen worden, von den anderen war der Anteil derselben nicht bekannt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß beim Kakao mit bis zu den angegebenen Prozentsätzen fortschreitender Entölung sowohl der Nährwert als auch der Geldwert abnehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1070—73. 22/5. [17/3.].) HEIDUSCHKA.

L. Vandam, *Nachweis von Fluorverbindungen in Weinen.* Mit Rücksicht auf die Veröffentlichung von CARLES (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 102; C. **1908**. I. 1482) wurde das früher (Ann. Chim. analyt. appl. **12**. 466; C. **1908**. I. 294) empfohlene Verf. zum Nachweis von Fluorverbb. im Wein einer Revision unterzogen, und es wurden Verss. angestellt, betreffend die Frage, ob aus den bei der Weinbereitung verwandten Substanzen, wie Tierkohle, Tannin und Gelatine, nachweisbare Mengen F in den Wein übergehen. Es zeigte sich, daß dies, entgegen den Angaben von CARLES, nicht zutrifft. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 145—47. April.) HENLE.

Dioscoride Vitali, *Beitrag zum Studium des Abrastols.* Vf. bespricht zuerst die Verwendung des Abrastols als Weinkonservierungsmittel. Sodann beschreibt er, wie man das unreine Salz des Handels reinigen kann, u. zwar entweder durch Behandeln mit Tierkohle, oder indem man es mittels basischem Bleiacetat fällt und durch H_2S zerlegt, die so erhaltene freie S. krystallisiert nach dem Einengen im Exsiccator in farblosen Blättchen aus und kann nun wieder durch $CaCO_3$ und W. in reines Abrastol übergeführt werden. Ferner werden die verschiedenen bekannten Rkk. des Abrastols angeführt und noch folgende hinzugefügt: Verdampft man eine Abrastollsg. noch bei $^1/_{10\,000}$ mit einigen Tropfen Mercuronitratlsg. zur Trockne, so entsteht eine rotviolette Färbung, wird KOH hinzugefügt und das HgO abfiltriert, so ist das Filtrat gelb gefärbt. NaOH und KOH geben mit Abrastollsg. blaue Fluorescenz (Empfindlichkeit 1 : 10 000), Chlorwasser und nachheriger Zusatz von NH_3 erzeugen Grünfärbung und blaue Fluorescenz. 1 ccm einer Lsg. $^1/_{1000}$ zur Trockne verdampft und mit 1 Tropfen KNO_3-Lsg. und überschüssiger H_2SO_4 versetzt, gibt eine Rotfärbung, die an den Wandungen der Schale violett wird. 1 Tropfen KNO_3-Lsg. färbt sich mit Spuren von Abrastol gelb, beim Verdampfen zur Trockne grün u. dann durch H_2SO_4 blutrot. Beim Erwärmen einer Abrastollsg. mit Pikrinsäurelsg. und einigen Tropfen KNO_3-Lsg. entsteht eine grüne Färbung, nach Zugabe von H_2SO_4 eine rosenrote. FRÖHDES Reagens erzeugt mit Abrastol eine Blaufärbung (vgl. BARRAL, Journ. Pharm. et Chim. [6] **18**. 206; C. **1903**. II. 910). 0,001 g Abrastol können noch erkannt werden durch Erhitzen bis zur Rotglut, Aufnahme des Rückstandes mit W. u. Nachweis des Ca mittels Ammoniumoxalat u. der H_2SO_4 mittels $BaCl_2$ in dieser Lsg. Durch konz. HNO_3 wird Abrastol braun (vgl. Giorn. Farm. Chim. **55**. 481; C. **1907**. I. 306), löst man es dann, so resultiert eine blutrote Lsg. Der Verdampfungsrückstand dieser Lsg. ist orangerot und wird beim Behandeln mit NaOH grünbraun bis braun. Verdampft man die alkal. Fl. und erhitzt den Rückstand, bis er geschmolzen und farblos ist und löst ihn in W., so läßt sich darin die H_2SO_4 mittels $BaCl_2$ nachweisen. Mit konz. H_2SO_4 färbt sich diese alkal. Fl. rot. Vf. erwähnt die bekannte Tatsache, daß Abrastol mit Chininsalzlösungen Fällungen gibt, u. stellt fest, daß auch viele andere *Alkaloide* sich ähnlich verhalten, so z. B. Atropin, Morphin, Codein, Chinidin, Cinchonidin, Homatropin, Apomorphin, Cocain, Strychnin, Veratrin, Aconitin, Delphinin, Papaverin, Hydrastin, Narkotin, Heroin, Taxin. Nicht gefällt werden die Lsgg. von Coffein, Theobromin, Colchicin, Pseudopelletierin, Pilocarpin, Brucin, letzteres unterscheidet sich dadurch von Strychnin. Sparteinlsgg. werden grünblau gefällt. Einige der Ndd. sind im Überschuß der Alkaloidlsg. l., nämlich Aconitin, Delphinin, Papaverin, Hydrastin, Narkotin u. Heroin. Keiner der Ndd. ist krystallinisch. Vf.

Digitized by Google

stellte mit verschiedenen mit W. nicht mischbaren Lösungsmitteln Verss. in bezug auf ihre Brauchbarkeit für Abrastol an, dabei zeigte sich, daß Amylalkohol und Essigäther die geeignetsten sind, in PAe. ist es unl. Verss. darüber, ob durch Behandeln von Abrastollsgg. mit Tierkohle oder mit Bleiacetat und H_2S Abrastol zurückgehalten wird, ergaben, daß Lsgg. von 0,001 g Abrastol, auf solche Weise behandelt, noch deutlich die Rkk. auf Abrastol zeigten. Zum Schluß hebt Vf. hervor, daß von den verschiedenen Bestimmungsmethoden des Abrastols in Wein, die von ihm schon früher (Giorn. Farm. Chim. **57**. 58; C. **1908**. I. 1579) angegebene die beste sei. (Boll. Chim. Farm. **47**. 291—301. Mai.) HEIDUSCHKA.

J. Gordon Parker u. Alex. T. Hough, *Das „Normalmachen" von Hautpulver.* Bezugnehmend auf BENNETTs Vorschläge (Collegium **1907**. 149; C. **1907**. I. 1758) empfehlen Vff., um Unterschieden in den Analysenergebnissen bei Verwendung verschiedener Hautpulver vorzubeugen, PAESSLERs Hautpulver, das abgesehen von den Schwierigkeiten beim Auswaschen gute Ergebnisse liefert, als maßgebend anzusehen und andere Hautpulver auf den Säuregehalt des ersteren einzustellen. Vergleichende Verss. zwischen PAESSLERs und amerikanischem Hautpulver mit verschiedenen Gerbextrakten ergaben, daß bei einem Säuregehalte des amerikanischen Hautpulvers von 5° die mit diesem erhaltenen Werte am besten mit den mit jenem erhaltenen Werten übereinstimmten. Zur Einstellung des Säuregehaltes schütteln Vff. eine 6,5 g trocknem Hautpulver entsprechende Menge Hautpulver von bekanntem Säuregehalte (bei amerikanischem gewöhnlich 8°) mit der 10fachen Menge W., dem so viel $^1/_{10}$-n. NaOH zugesetzt worden ist, um den Säuregehalt des Hautpulvers auf 5° herabzusetzen. Dann wird chromiert und weiter wie üblich verfahren. Vff. empfehlen die Verwendung körnigerer, leicht auswaschbarer Hautpulver, wie amerikanischer oder Wiener, nach ihrer Einstellung gegen PAESSLERs Hautpulver (s. nachfolgendes Ref.). (Collegium **1908**. 165—67. 23/5. [14/5.].) RÜHLE.

Henry R. Procter, *Bemerkungen zur Gerbstoffanalyse.* In einem Rundschreiben an die Mitglieder der internationalen Kommission bespricht Vf. die Ursachen, die zu Irrtümern in den Ergebnissen des gegenwärtigen offiziellen Verf. führen können, und zeigt die Mittel, solche zu vermeiden. Was die Hautpulver angeht, so schließt sich Vf. dem Vorschlage PARKERs (s. vorst. Ref.) an. Die größten Schwierigkeiten bietet das Waschen; deswegen empfiehlt Vf., dieses zu umgehen, indem nach dem Einstellen des Säuregehaltes die Fl. vom Hautpulver in ein Meßgefäß abgegossen und abgepreßt und eine dieser Flüssigkeitsmenge gleiche Menge W. wieder hinzugefügt wird. Dann wird wie üblich chromiert, das chromierte Hautpulver auf weniger als 75% Feuchtigkeitsgehalt abgepreßt, gewogen u. ohne weiteres Waschen verwendet. Bei der Berechnung der Ergebnisse ist ein jeweils zu bestimmender konstanter Abzug von etwa 7,5 mg auf 50 ccm vorzunehmen für die von dem Hautpulver zurückgehaltenen l. Bestandteile der Chromlsg. Weitere Bemerkungen betreffen das Chromieren (Collegium **1908**. 51; C. **1908**. 1. 991), die Entgerbung und das Trocknen der Rückstände. (Collegium **1908**. 169—72. 23/5.) RÜHLE.

W. van Rijn, *Über das Filtrieren von Agarnährböden für Bakterien.* Um das schlechte Filtrieren Agar-Agar-haltiger Nährflüssigkeiten zu vermeiden, filtriert man die geschm. M. zunächst durch Watte oder Flanell, läßt 2 Stdn. absitzen und filtriert alsdann durch ein Faltenfilter unter Verwendung eines Warmwassertrichters, dessen Mantel mit einer 30%ig. $CaCl_2$-Lsg. gefüllt ist; letztere erhitzt man auf 103—104°. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 635—36. 30/5. Rotterdam.) HENLE.

Charles Vaillant, *Neue Methode, um mittels der Radiographie festzustellen, ob*

Digitized by Google

ein für totgeboren erklärtes Kind gelebt oder nicht gelebt hat. Während bei einem totgeborenen Kind kein Organ radiographisch sichtbar ist, werden die durch Atemzüge mit Luft erfüllten Organe sofort sichtbar, so daß man aus dem Bilde, der Anzahl der sichtbaren Organe etc. auf die Dauer des Lebens u. auf Nahrungsaufnahme schließen kann. Vgl. C. 1908. I. 282, 758. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 921—22. [4/5*.].) LÖB.

F. Utz, *Die Prüfung unserer wichtigsten Verbandmaterialien.* Vf. hat die verschiedenen Methoden zur Unters. von Verbandmaterialien in übersichtlicher Form zusammengestellt. Bei den Gehaltsbestst. wurden nur solche Verff. angeführt, die sich in der Praxis bewährt haben und leicht in jeder Apotheke ausgeführt werden können. (Pharm. Zentralhalle 49. 383—89. 14/5. München.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Stange, *Die elektrochemische Industrie.* Bericht über die Entw. der elektrochemischen Industrie unter Angabe von Tabellen über Produktion, Einfuhr etc. (Elektrochem. Ztschr. 15. 1—5. April; 36—39. Mai; 60—63. Juni. Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

v. Buchka und **Renk**, *Gutachten des Reichsgesundheitsrates, betreffend die Verunreinigung der Orla und Kötschau durch gewerbliche Abwässer.* Über die Verunreinigungen der Orla und Kötschau liegen bereits zwei Gutachten des Reichsgesundheitsrates vor (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 5. 406; 14. 462; C. 89. II. 979; 98. II. 931); es handelt sich dabei um die Abwässer von Leimsiedereien, Lederfärbereien, Gerbereien und Flanell- und Tuchfabriken. Da die Klagen über die Mißstände in beiden Vorflutern nicht verstummten, trat der Reichsgesundheitsrat im Jahre 1904 in eine erneute Untersuchung dieser Angelegenheit ein. Die Verunreinigungen haben sanitäre und wirtschaftliche Mißstände, die geschildert werden, verursacht; die Kommission macht daher Vorschläge zur Abstellung derselben. Welche Reinigungsmethode für die Mischung der gewerblichen Abwässer mit denjenigen aus den anliegenden Gemeinden anzuwenden sei, soll erst durch eine Versuchskläranlage festgestellt werden; eine mechanische Vorreinigung ist jedenfalls erforderlich. Das Abwasser muß so weit gereinigt werden, daß die Mischung von Abwasser u. W. der Vorflut, selbst bei größter Schmutzwassermenge, gleichzeitigem Niederwasserstand und Sommertemperatur, weder unter Entw. von H_2S fault, noch Stoffe (Schlamm) mitbringt oder ausscheidet, welche sich in fauliger Zers. befinden, oder im Flusse in faulige Zers. übergehen können. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 261 bis 337. Mai.) PROSKAUER.

Rubner und **von Buchka**, *Gutachten des Reichs-Gesundheitsrates über die Ableitung cyanhaltiger Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau in die Elbe.* Die Unters. wurden infolge eines großen Fischsterbens in der Elbe bei Dessau u. einer infolgedessen von den Fischereiberechtigten erhobenen Beschwerde in die Wege geleitet. Die Abwässer der Zuckerraffinerie, in die die Zuckerrübenschlempe nach dem Dessauer Verf. auf Cyanverbb. verarbeitet wird (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 609; C. 1906. I. 1766), enthalten giftige Cyanverbb.; das in der Cyanstation der Dessauer Zuckerraffinerie angewandte Verf. zur Reinigung der Abwässer von Blausäure wird daher als unzureichend bezeichnet. Die qualitative Kontrolle *dieser Abwässer auf Cyanverbb.* mittels der Berlinerblaurk. genügt nicht, weil ihre Empfindlichkeit selbst für reine wss. Lsgg. von KCN nur bis zu 5—10 mg im l ausreicht, und weil in den Abwässern der Cyanstation Stoffe enthalten sind (NH_3, Pyridinbasen etc.),

Digitized by Google

welche die Rk. verhindern oder doch stark beeinträchtigen. Man kann sie höchstens als Vorprobe in der Weise ausführen, daß man 50 ccm des Abwassers mit 1 ccm einer 10%ig. $FeSO_4$-Lsg. und $^1/_2$ ccm 10%ig. NaOH versetzt und nach 5 Minuten mit H_2SO_4 ansäuert; die Lsg. darf nicht einmal eine vorübergehende Blaufärbung zeigen. Tritt eine solche aber ein, so werden 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 g $NaHCO_3$ destilliert. Das Destillat wird in einer Vorlage mit 2 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. und etwa 10 ccm verd. HNO_3 so lange aufgefangen, bis es 10 ccm beträgt; es darf keinen Nd. geben, sonst enthält das Abwasser weniger als 0,5 mg KCN im l. Entsteht bei der Dest. in der Vorlage ein Nd. von AgCN und soll dessen Menge bestimmt werden, so ist der Nd. abzufiltrieren und in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige $AgNO_3$ nach VOLHARD titrimetrisch zu bestimmen. Bei der Dest. sind Kautschukstopfen zu vermeiden. — Die *ungiftigen Cyanverbb. in den Abwässern* werden ermittelt, indem man den Gesamtgehalt an Cyanverbb. bestimmt und hiervon den Gehalt an giftigen Cyanverbb. abzieht. Zur *Best. des Gesamtgehaltes an Cyanverbb.* werden 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 ccm einer ca. 50%ig. H_2SO_4 aus einem Literkolben mit einfachem Aufsatz unter Vorlage von etwa 10 ccm W., die etwa $^1/_2$ ccm einer 10%ig. NaOH enthalten, destilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Das alkal. reagierende Destillat darf höchstens $^1/_2$ ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bis zum Eintritt einer Trübung gebrauchen. Dann ist im l höchstens ein 13 mg CNK entsprechender Gehalt an Gesamtcyanverbb. vorhanden. Wird bei der Prüfung auf letztere mehr $AgNO_3$-Lsg., als angegeben, verbraucht, so wird der Zusatz der $AgNO_3$-Lsg. bis zur eintretenden Trübung fortgesetzt und die Menge an Gesamtcyanverbb. aus der verbrauchten Anzahl ccm $AgNO_3$-Lsg. nach Liebig berechnet.

Die Frage, ob und in welchem Maße die ungiftigen (komplexen) Cyanverbb. Blausäure abspalten, wurde auf Grund von Vers. dahin entschieden, daß alle komplexen Cyanverbb. durch S. je nach Konzentration derselben u. der Löslichkeit dieser Cyanverbb. in W. mehr oder weniger leicht unter Entstehung von Blausäure zerlegt werden. Als besonders gefährlich in dieser Hinsicht sind Lsgg. von gelbem und rotem Blutlaugensalz, die schon bei Zimmertemperatur, selbst mit unzureichenden Mengen verd. H_2SO_4, Blausäure abgeben. Widerstandsfähiger gegen SS. ist Berlinerblau, ebenso der bei der Reinigung der Abwässer abfallende Blauschlamm, offenbar weil diese Stoffe in W. swl. sind; aber auch sie können durch aufeinanderfolgende Einw. von Alkalien und SS. unter B. von Blausäure zers. werden. — Vff. beleuchten dann die *Giftigkeit der Cyanverbb. auf Fische* unter Zugrundelegung der Angaben von KOBERT u. HASENBÄUMER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **11**. 97; C. **1906**. I. 777). Vom theoretischen Standpunkte aus macht nicht jede kleinste Menge von giftigen Cyanverbb. ein Fluß- oder Abwasser gesundheitsschädlich. Da die Blausäure indessen zu den giftigsten Stoffen gehört, so reichen schon sehr geringe Mengen bei Menschen und Tieren zur Gesundheitsschädigung oder Gefährdung des Lebens aus. Daher muß ihre Entfernung aus den Abwässern auch wegen der Gefährdung der Kanalarbeiter verlangt werden. Die Giftigkeit der Blausäure erfordert das Verbot jedes, selbst eines ausnahmsweisen sehr geringen Gehaltes an giftigen Cyanverbb. (Blausäure und Alkalicyaniden) im Abwasser; im vorliegenden Falle müssen auch Eisencyanverbb. von dem Abwasser der Fabrik ferngehalten werden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 338—57. Mai.) PROSKAUER.

Giuseppe Oddo, *Verwendung der sizilianischen Schwefelerze zur Schwefelsäurefabrikation*. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits nach Chem.-Ztg. **32**. 145; C. **1908**. I. 1582 referiert worden. Die vorliegende, umfangreichere Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte: I. Historischer Überblick. II. Gegenwärtige Verwendung von Schwefel, Pyriten u. anderen Schwefelverbb. zur Darst. von Schwefelsäure. a) Schwefel von

Digitized by Google

Louisiana u. Sizilien. b) Eisenpyrite (V., Verkaufspreis, Verarbeitung). c) Andere Metallschwefelverbb. (Blende, Bleiglanz etc.). d) Schwefel aus Leuchtgasfabriken. III. Schwefelerze in Sizilien. a) Lage der schwefelhaltigen Gegend. b) Extraktion des Erzes. c) Gehalt des Erzes an Schwefel. d) Bereitung der Schwefelsäure aus Schwefelerz. e) Experimenteller Teil. f) Neue Öfen mit Hand- oder mechanischem Betriebe zur Verbrennung des Schwefelerzes. g) Schlußfolgerungen. Wegen der Einzelheiten muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 430—88. 18/5. 1908. [7/10. 1907.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Karl Zulkowski, *Ein Studienplan für die Erforschung der hydraulischen Bindemittel.* Wie sich für die Zus. der Gläser als günstigstes das Verhältnis $(3SiO_2, M_2O) + (3SiO_2 \cdot M''O)$ ergeben hat, so glaubt Vf. für den Normalzement mit einem Maximum an hydraulischen Eigenschaften die Zus. $2SiO_2, Al_2O_3, 6CaO$ erkannt zu haben. Ein Hauptbestandteil des Zements ist nach Ansicht des Vfs. Dicalciummetasilicat, das aber sehr hohe Schmelztemperatur hat und beim Abkühlen zerrieselt, indem es, wie sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, in Orthosilicat übergeht, das ein größeres spezifisches Volumen hat. Der zweite wichtige Bestandteil ist Kalkaluminat, das praktisch leichter herstellbar ist, aber sich mit W. sehr leicht löscht. Die Doppelverb. beider, die der obigen normalen Zus. entspricht, bildet aber ein richtig zusammengesetztes hydraulisches Bindemittel. Ein großer Unterschied zwischen dem Normalzement und der Handelsware besteht in dem höheren Tonerdegehalt, der 18,24% beträgt, während der letztere nur 7—14% Sesquioxyd enthält. Ein größerer Tonerdegehalt macht aber den Zement leichter hydratisierbar, vielleicht trägt er auch zur Erhärtung bei, und vielleicht macht der höhere Tonerdegehalt den als notwendig angesehenen Kalküberschuß entbehrlich. Die Handelszemente sind keine homogenen Prodd., sondern ein Gemisch verschiedener, ineinander gel. Doppelverbb., die bei der Abkühlung der Klinker mehr oder weniger zur Abscheidung kommen. Die Darst. des Normalzements hat nur theoretisches Interesse, man könnte aber von ihm ausgehen u. durch systematisches Studium und Ersatz der einzelnen Komponenten das Wesen der hydraulischen Bindemittel erforschen. (Stahl u. Eisen **28**. 690—93. 13/5.) MEUSSER.

Bernhard Feise, *Über Titan als Zusatz zum Gußeisen.* Vf. teilt Zugfestigkeits- und Elastizitätsmodulbestst. mit, welche den bekannten günstigen *Einfluß des Titans auf Gußeisen* bestätigen. (Stahl u. Eisen **28**. 697—99. Dresden.) GROSCHUFF.

W. Stahl, *Über Verbrennungs-, Überhitzungs- und Korrosionserscheinungen an Kupfer und an dessen Fabrikaten.* Zusammenfassende Schilderung dieser Erscheinungen. (Metallurgie **5**. 289—92. 22/5. Hettstedt [Südharz].) GROSCHUFF.

W. Guertler, *Folgerungen für die Technik aus dem heutigen Stande unserer Kenntnis des elektrischen Leitungswiderstandes der Metallegierungen.* Im Anschluß an frühere Abhandlungen (cf. Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 397; **54**. 58; C. **1907**. I. 326; II. 383; Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 441; C. **1907**. II. 786) kommt Vf. zu folgenden Regeln: 1. Das Suchen nach einem neuen metallischen Elektrizitätsleiter, dessen Leitfähigkeit annähernd der unserer guten Leiter Cu, Ag, Au nahe käme, ist fruchtlos. Ein Zusatz irgend welcher Art zu den Metallen kann höchstens den Sinn haben, andere technisch wichtige Eigenschaften auf Kosten der elektrischen Leitfähigkeit zu verbessern. — 2. Legierungen für elektrische Widerstände mit kleinen Temperaturkoeffizienten können nur bei den Legierungen gesucht werden, welche ihrer Hauptmenge nach aus einem oder mehreren Metallen der hochschmelzenden mischkrystallbildenden Gruppe (Fe, Ni, Cu, für spezielle Zwecke

Digitized by Google

Ag, Au, Pt; Zusätze alle Metalle und viele Metalloide) bestehen. (Metallurgie 5. 292—96. 22/5.) GROSCHUFF.

Stanislaus Njemirovsky, *Über die hydroschweflige Säure und deren Einwirkung auf Zuckerlösungen.* Ein nach BERNTHSEN (LIEBIGs Ann. **208**. 162) analysiertes Präparat von „Blankit" enthielt 88,86% Hydrosulfit-S, 6,27% Pyrosulfit-S, 2,46% Thiosulfat-S und 1,88% Sulfat-S, doch scheint eine Änderung der Konzentration auch eine Änderung in den Analysenresultaten und im Reaktionsprod. im Gefolge zu haben. Bei verschiedenen Konzentrationen war die Zeitdauer der gleichmäßigen S-Ausscheidung eine stufenweise und variierte in bestimmten Grenzen. Das zeigte sich auch im Verhalten zu $AgNO_3$. Die Methoden der Analyse nach SCHÜTZENBERGER u. EKKER liefern keine einwandfreien Resultate. — Um rasch ein Urteil über ein vorliegendes Präparat zu erhalten, trägt man 0,1—0,15 g gleichmäßig verteilt in einen Kolben ein und erhitzt im CO_2-Strom mittels eines Ölbades auf 220°, bis die Substanz vom ausgeschiedenen S gleichmäßig gelb erscheint, was etwa 10 Minuten dauert (Temperatur im Innern des Kolbens 125—130°). Die entweichenden Gase fängt man in einer Vorlage auf, die mit einer bestimmten Menge titrierter Jodlsg. beschickt ist, und titriert diese nach beendeter Rk. zurück.

Mit diesem Präparat (100 Teile entsprechend 30,29 Teilen Jod) untersuchte der Vf. bei Zuckerlsgg. die Entfärbungseffekte, die Abscheidung der Nichtzuckerstoffe, die Viscosität und den Nachweis eventueller Inversion. Es zeigte sich, daß der durch das Hydrosulfitpulver hervorgebrachte Entfärbungseffekt beim Eindampfen der Zuckerlsg. im Verhältnis zur ursprünglichen Entfärbung ein bedeutend geringerer ist. Die beim Behandeln mit Hydrosulfit festgestellte Alkalitätsabnahme der Rohzuckerlsgg. scheint im umgekehrten Verhältnisse zur Konzentration der Lsg. zu stehen. Mit steigender Alkalität der Zuckerlsgg. nimmt das Entfärbungsvermögen des Hydrosulfits ab. Zusätze von weniger als 0,02% Hydrosulfitpulver und Behandeln der Lsgg. bei niederer Temperatur als 90° lassen kaum wahrnehmbare Entfärbungen erzielen. Der Entfärbungseffekt nimmt mit steigender Temperatur zu, bei 90° wird das Maximum erreicht. Saccharose und Invertzucker werden durch Hydrosulfit durch den in Rohzuckerlsgg. vorhandenen Nichtzucker vor Zers. bewahrt. Die Inversionsfähigkeit der Saccharose durch Hydrosulfit nimmt mit steigender Konzentration der Lsg. ab. Das Nachdunkeln der Rohzuckerlsgg. nach dem Behandeln mit Hydrosulfit beim Abkühlen beruht nicht nur auf der Oxydation der gebildeten Leukoverbb. durch den Luft-O, sondern auch auf der Oxydation durch den bei der Rk. abgespaltenen O. Damit steht wohl auch die Viscositätszunahme beim Abkühlen der Lsg. in Zusammenhang. — Neben den Farbstoffen werden hauptsächlich die N-Verbb. der in Lsg. befindlichen Nichtzuckerstoffe vom Hydrosulfit angegriffen. Die größte N-Abnahme erleiden die Proteinstoffe, der Ammoniakstickstoff zeigt eine Zunahme. Mit steigender Konzentration der Rohzuckerlsg. nimmt die N-Abspaltung zu. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 186—98. [Frühjahr 1907.] Lab. der Versuchsstat. des Zentralvereins für Rübenzuckerind. Wien.) BLOCH.

J. Weisberg, *Über den Gebrauch der schwefligen Säure in der Zuckerfabrikation.* Vf. glaubt nicht, daß das von FOUQUET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 733; C. **1908**. I. 1651) vorgeschlagene Verf. *der Verwendung von SO_2 in der Zuckerfabrikation* einfacher u. billiger ist als das seinige. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 916—18. April.) MEISENHEIMER.

J. Weisberg, *Neue Beiträge zum Studium der Pektinstoffe der Zuckerrübe; ihr Einfluß in der Analyse und ihr Verhalten in der Fabrikation.* (Vgl. Bull. de l'Assoc.

Digitized by Google

des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 511; C. **1908**. I. 677.) Von den aus einem *Araban* u. einem *Galaktan* bestehenden *Pektinstoffen der Zuckerrübe* gehen bei der w. wss. Digestion 2,5—3% vom Zuckergewicht mit dem Zucker in Lsg., doch wird die Gesamtmenge durch Bleiessiglsg. niedergeschlagen, wenn man dieses Reagens nicht zu lange und in nicht zu großem Überschuß einwirken läßt. Andernfalls werden die an und für sich rechtsdrehenden Pektinstoffe (Pektin und Parapektin) in die linksdrehende *Metapektinsäure* umgewandelt, welche nicht mehr durch Bleiessig, wohl aber durch Bleiessig u. Ammoniak vollständig gefällt wird. Unter normalen Arbeitsbedingungen gehen von den Pektinstoffen nicht mehr als 0,10—0,12% (berechnet auf Zucker) in den Diffusionssaft über, und diese werden bei der Carbonisierung mit dem $CaCO_3$ vollständig niedergeschlagen. Mit den Waschwässern in den Filterpressen gehen höchstens Spuren wieder in Lsg. Metapektinsäure entsteht normalerweise nicht. Mit Hilfe von Bleiessig kann man den Gehalt des Diffusionssaftes an Pektinstoffen bestimmen u. den Grad der durch das Carbonisieren erzielten Reinigung feststellen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 902—12. April.) MEISENHEIMER.

Karl Votruba, *Über das Entsäuern der Weine*. Zuerst stellt Vf. fest, daß die Säurevermehrung durch einen Weinsäurezusatz von 1 g pro l sehr häufig geringer ausfällt, als sie der zugefügten Weinsäuremenge entspricht, dies erklärt sich dadurch, daß die Weinsäure sich mit dem äpfelsauren u. vielleicht auch mit dem milchsauren Kalium zu Weinstein umsetzt, ein Teil des Weinsteins fällt dann aus der übersättigten Lsg. aus. Die Analysenresultate der Entsäuerungsverss. mittels $CaCO_3$ bestätigen, daß der Weinstein angegriffen wird, jedoch nicht in dem Maße, wie man bisher anzunehmen pflegte. Der Umstand, daß bei dem Entsäuern um 2‰ die Zus. des Weines in dem vorliegenden Vers. eine ganz normale bleibt, indem der Weinsteingehalt 1,95 g pro l beträgt, während bei der Entsäuerung um 3‰ eine beträchtliche Verminderung des Weinsteingehalts eintritt, spricht dafür, daß es nicht ratsam ist, mit dem Entsäuern über 2‰ hinauszugehen, da sonst der Weinstein verloren geht. Um Aufschluß darüber zu erhalten, in wie weit der Alkoholgehalt sowie die Menge und Art der SS. des Weines die Löslichkeit des *Weinsteins* beeinflussen, hat Vf. Löslichkeitsbestst. ausgeführt, deren Resultate folgende sind: Von 10 g Weinstein werden bei 12,9° gelöst in:

Bestimmungsart	1 l W.	1 l W. bei Ggw. von 8 g Äpfelsäure	1 l W. bei Ggw. von 5,37 g Milchsäure	1 l W.-A.-Mischung mit 10% (Vol.) A.	1 l 10%ig. W.-A.-Mischung mit 8 g Äpfelsäure	1 l 10%ig. (Vol.) W.-A.-Mischung mit 5,37 g Milchsäure
Mit A. gefällt	3,6 g	5,01 g	4,6 g	2,4 g	3,4 g	3,0 g
Aus der Alkalität der Asche berechnet . .	3,56 „	4,35 g	4,215 „	2,24 „	3,12 „	2,85 „
Durch direkte Filtration ermittelt	3,7 „	—	—	2,5 „	—	—

5,37 g ‰ Milchsäure entsprachen hierbei jener Menge, die bei dem Säurerückgangsprozeß durch Zers. von 8 g Äpfelsäure gebildet wird. Ein geringer Weinsteingehalt wird in vielen Fällen unter Berücksichtigung des Alkoholgehalts Aufschluß geben können, über die ursprüngliche Qualität, bezüglich über die mit ihm vorgenommene Manipulation, zumal die Entsäuerung in der Regel bei Weinen aus minderen Jahrgängen vorgenommen wird. (Weinlaube Nr. 52. **1907**. Sep. v.

Digitized by Google

Vf. 8 Seiten. 19/5. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzuchtlab. d. K. K. höheren Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) HEIDUSCHKA.

Alfred Eisenstein und **Otto Rosauer**, *Über einige wichtigere Rohfette der Stearinindustrie.* Bei festen Fetten soll zweckmäßig die Probenahme immer von der Stelle des Gefäßes erfolgen, von der aus die Füllung stattgefunden hat. Denn Schmutz und W., die in dem während des Füllens noch fl. Fette suspendiert waren, setzen sich zum Teil an der der Einfüllöffnung entgegengesetzten Seite ab, bezw. reichern sich dort an. Man sticht also mit dem halbzylindrischen, entsprechend langen Probestecher bei Spundfässern vom Spundloche aus, bei Weichholzfässern ohne Spundloch vom Boden aus bis an die Gegenseite des Fasses. Man dreht den Stecher einigemal um seine Längsachse, zieht ihn heraus und streift die zylindrische Fettprobe in ein Sammelgefäß. Ganz besondere Sorgfalt ist bei der Probenahme von *Palmöl* nötig, das häufig einen bedeutenden Wasser- und Schmutzgehalt aufweist. Nach Analysen der Vff. von verschiedensten Palmölen zeigte es sich, daß ein hoher Schmutzgehalt mit einer hohen Säurezahl und dadurch mit dem Gehalte an freier Fettsäure Hand in Hand geht; mit wachsender Säurezahl steigt auch die Verseifungs- und Hehnerzahl. Vff. weisen noch darauf hin, wie im allgemeinen die Jodzahl des Fettes im umgekehrten Verhältnisse zum E. der Fettsäuren, dem Titer, steht. — Bei der Probeentnahme von Talg aus Weichholzfässern oder Kisten empfiehlt es sich, nach mehreren Richtungen Proben dem Fasse zu entnehmen, da der Talg von verschiedenen Schmelzen stammen kann. Die Fettsäuren von Kerntalgen zeigten einen höheren E. als die der Ausschnittalge, und zwar war bei ersteren der E. um so höher, je südlicher ihr Herkunftsort liegt, was so zu erklären ist, daß dem Talg aus Südösterreich vielfach Hammeltalg zugemischt ist. Schließlich teilen Vff. noch Analysen verschiedener *Bensinknochenfette* — bestimmt wurde wie auch bei der erwähnten Unters. der Palmöle und Talge W., Asche, Hehnerzahl, Säurezahl, freie Fettsäuren, Verseifungszahl, Jodzahl, E. der Fettsäuren — mit. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 18. 45—49.) ROTH-Cöthen.

Rivals, *Über die analytischen Charaktere der Copraöle.* Das Syndicat des Fabricants de Savons in Marseille hat im April 1905 eine Kommission eingesetzt, die sich mit der Frage der analytischen Konstanten des Copraöles beschäftigen sollte. Nach dem Bericht dieser Kommission, die zur Unters. authentisch reine Öle aus den handelsüblichen Copraarten, teils im Laboratorium, teils in Fabriken gewonnen, benutzte, sind die Jodzahlen und die Neutralisationszahlen der Fettsäuren die wertvollsten und empfindlichsten Konstanten des Copraöles. Allerdings genügen sie nicht, um immer behaupten zu können, daß ein Copraöl rein oder verfälscht ist. Das im Laboratorium gewonnene Öl zeigte eine niedrigere Säurezahl als das in den Fabriken, insbesondere das zweiter Pressung; sie schwankte, berechnet auf Ölsäure, zwischen 2,1—7,5. LAURENT (vgl. La Savonnerie Marseille vom 1. Februar 1908) hat bei der Unters. von Copraöl die Prüfung auf Sebacinsäure, LOUIS PAULMYER die Löslichkeit der Fettsäuren in A. oder noch besser in Essigsäure empfohlen, wertvoller ist die Zahl von FERRIER, d. h. die Konstante der alkal. Sättigung der Fettsäuren. Von 22 Copraölen zeigten nur 4 FERRIERsche Zahlen unter 24, aber auch noch 23,9, bezw. 23,95. TAUBEL verfährt hierbei in der Weise, daß er zur Best. der Verseifungszahl der Fettsäuren diese mit überschüssiger $^1/_2$-n. alkoh. KOH kocht und mit $^1/_2$-n. HCl zurücktitriert. Im allgemeinen kann man wohl bei reinen Copraölen, abgesehen von solchen aus havarierten Kernen, eine FERRIERsche Zahl von 24 annehmen. Aus den Bestst. der Jodzahlen der Öle nach HÜBL und WIJS, sowie den Jodzahlen der Fettsäuren ergibt sich die Jodzahl des Copraöles zu 8 bis 9,5. Neben der Jodzahl legt Vf.

Digitized by Google

besonderen Wert auf die FERRIERsche Zahl, da sie einen Maßstab für die im Cocosöl vorhandenen Fettsäuren mit niederem Molekulargewicht gibt, die ja gerade dem Cocosöl den besonderen Wert in seifentechnischer Hinsicht verleihen. (Les Corps Gras industriels **34**. 258—60. 15/3. 274. 1/4. u. 306—8. 15/4.) ROTH-Cöthen.

L. Pelet-Jolivet, *Die Beziehungen zwischen Färbung und Adsorption.* Da die chemische Theorie nicht überall Stich hält, hat man sich mehr physikalischen zugewendet (Oberflächenadhäsion, B. einer festen Lsg.). Doch gibt es keine Theorie, die gleichzeitig alle die komplexen Erscheinungen der Färbung erklärt. Ältere Arbeiten werden kurz rekapituliert. Der Begriff Absorption wird festgelegt für Vorgänge, die dem Verteilungsgesetz gehorchen; dabei ist der Exponent der Konzentration 1 oder größer als 1, während er bei der Adsorption kleiner als 1 ist. So fand FREUNDLICH in seiner Formel: $x = \beta c^{\varepsilon}$ Werte von ε zwischen 0,23 u. 0,43 (x = adsorbierte Menge pro g Adsorbens, c = Konzentration nach der Adsorption). Bei der Analyse kann die Benutzung des Colorimeters allein zu schweren Irrtümern führen, doch läßt sich keine allgemein gültige Analysenmethode angeben. Die Vff. haben meist volumetrische Bestst. durch andere Farbstoffe benutzt; so wird z. B. Naphtholgelb mit Methylenblau titriert.

Eine Reihe von Farbstoffen wird untersucht; die Vff. lassen sie durch gefällte oder calcinierte Kieselsäure, Infusorienerde, Kaolin, Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, Tierkohle, Wolle, Baumwolle, Stärke adsorbieren. Die Verss. werden bei 17° angestellt, die Versuchszeit beträgt 5 Tage. Die Resultate werden nach der Formel: $x = \beta c^{\varepsilon}$ berechnet, wo c zwischen 0,11 (Methylenblau—Infusorienerde) u. 0,5 (Carminindigo—Wolle) liegt, meist aber kleiner als 0,25 ist. Die sauren Farbstoffe werden nur von Wolle, Seide und den verschiedenen Arten Tierkohle absorbiert, die basischen auch von Baumwolle, Kieselsäure, Kaolin und Hydroxyden. Mit steigender Temperatur wachsen die Exponenten ε erheblich. Die Resultate schwanken stark mit dem Reinheitsgrade der Adsorptionsmittel. Bei der eigentlichen färbenden Adsorption ist ε höchstens = 0,25, nur bei schwacher u. wenig haltbarer Adsorption ist ε größer. β ist um so größer, je stärker der betr. Stoff adsorbiert, u. variiert in weit stärkeren Grenzen als ε (z. B. für Carminindigo und Wolle ist β = 0,7, für denselben Farbstoff u. Blutkohle = 60). Wäscht man den gefärbten Körper, so gibt er bei eigentlicher färbender Adsorption relativ wenig Farbstoff wieder von sich. Die auswaschbare und die festgehaltene Menge stehen in einer direkten Beziehung u. wachsen beide mit der Konzentration, ohne dieser direkt proportional zu sein. Die basischen Farbstoffe, als Salze verwendet, spalten sich bei der Färbung, während die in Form von Salzen verwendeten sauren Farbstoffe vollständig adsorbiert werden.

Als chemische Verb. kann die Färbung nicht aufgefaßt werden; die direkte Färbung ist vielmehr ein Adsorptionsvorgang, der sich von der gewöhnlichen Adsorption durch die große Menge der nicht auswaschbaren Substanz unterscheidet. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 430—52. 15/5. [April.] Lausanne.)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. Grossmann, *Die Gewinnung von Cyanverbindungen bei der trocknen Destillation der Steinkohle und die Behandlung der Abwässer von der Ammoniakdestillation.* (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. **25**. 411; C. **1906**. II. 833.) Zur Gewinnung der bei der Leuchtgasfabrikation entstehenden Cyanverbb. behandelt man die möglichst frischen, aber gut geklärten Ammoniakwässer mit einem, durch einen Vorversuch zu bestimmenden, großen Überschuß von Schwefeleisen, wobei das in der Lsg. vorhandene Ammoniumcyanid in Ferrocyanid übergeführt wird. Die gut abgesetzte Fl. geht nun in die Ammoniakdestillierblase; der Ausfluß aus dieser wird dann mit

Digitized by Google

Ferro- oder Ferrichlorid gefällt u. aus den entstandenen Ndd. Natriumferrocyanid dargestellt. Die übrigbleibenden Abwässer enthalten nur noch wenig Sulfocyanat und können daher zum Ablöschen von Koks verwendet werden. Die nicht so vorbehandelten Wässer müssen mittels Bariumcarbonat vom Calciumsulfat befreit werden u. können dann im Dampfkessel ziemlich weit konzentriert werden, worauf sie auf Thiosulfat oder Sulfocyanat verarbeitet werden können. Die Ausbeute an Cyanverbb. ist geringer, wenn man diese aus den Ammoniakwässern isoliert, als wenn man sie aus den Gasen vor Eintritt in das W. abscheidet; die Ursache dieser Erscheinung liegt wohl darin, daß in der wss. Lsg. unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs das Ammoniumcyanid in Ammoniumcarbonat verwandelt wird. Wäre dies der Fall, so würde das ein weiterer Vorteil für die Abscheidung der Cyanverbb. aus wss. Lsg. sein. — Für die technischen Prozesse sind im Original Kostenberechnungen aufgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 393—95. 30/4. [18/3.*].)

FRANZ.

Léo Vignon, *Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Steinkohlengas.* Eine vollständige oder teilweise Entfernung des CO aus dem Steinkohlengas läßt sich auf dreierlei Weise erreichen. — 1. Durch Überleiten des zuvor vom Bzl. und den Schwefelverbb. befreiten Gases über Ni bei 250°. 4250 ccm Gas bestehend aus 2% CO_2, 1% O, 3,10% N, 46,50% H, 37,70% CH_4 u. 9,50% CO, ergaben 2900 ccm Gas, welches 0,2% O, 4,30% N, 25,90% H, 69,40% CH_4 u. 0,09% CO enthielt. Bei Anwendung dieses Verf. kann man auch ein Gemisch von Steinkohlen- und Wassergas, welches z. B. aus 60 Vol. H, 40 Vol. CH_4 und 20 Vol. CO besteht, der Behandlung durch Ni unterwerfen, wobei man 60 Vol. CH_4 erhält. — 2. Durch Überleiten des zuvor vom Bzl. befreiten Gases über Eisenoxyd, wobei ein Teil des CO in CO_2 übergeht. Ein 9,86% CO u. 1,64% CO_2 enthaltendes Gas verhielt sich hierbei wie folgt:

	Temperatur	Reduktion des Vol.	CO	CO_2
Eisenoxyd I. . . .	435—450°	0%	9,70	1,80
	800—900°	12,5 „	8,15	3,55
	1100°	15,2 „	7,90	3,50
Eisenoxyd II. . . .	900°	28,2 „	2,10	9,90
	1100—1200°	31,5 „	4,85	6,65
Eisenoxyd III. . . .	1000—1100°	33,3 „	3,10	10,90

3. Durch direkte Absorption mittels salzsaurer oder ammoniakal. Kupferchlorürlsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Ein 10,10—10,15% CO enthaltendes Gas verminderte seinen CO-Gehalt durch die Behandlung auf 0,90—1,10%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1033—35. [18/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Jean Meunier, *Über die Verbrennung der Gase durch Glühen und über einige Fälle von Gaskohäsion.* Über den Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist im C. bereits a. a. O. (C. **98**. II. 1227; **1908**. I. 1586. 1954. 2067) kurz berichtet worden. Zu erwähnen ist noch, daß die im Ref. C. **1908**. I. 1586 genannte durchlöcherte Metallscheibe nicht aus einer Kupferlegierung, sondern aus Ni bestand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 569—77. 20/5.)

DÜSTERBEHN.

Louis Meunier u. Alphonse Seyewetz, *Über eine neue Gerbemethode.* Unterwirft man enthaarte Haut der Einw. einer Hydrochinonlsg. bei Luftabschluß, so bleibt die Haut unverändert. Stellt man dagegen den Vers. bei Luftzutritt und in Ggw. von Alkali an, so färbt sich die Hautfaser nach und nach rosa, violett und braun. Sobald die braune Färbung erreicht ist, ist die Haut unl. und gegen sd. W. vollständig widerstandsfähig geworden. Den gleichen Prozeß erzielt man, wenn man anstatt Hydrochinon dessen Oxydationsprodd., Chinhydron oder Chinon direkt auf die

Digitized by Google

Haut wirken läßt. Durch eine Chinonlsg., welche nur so viel Chinon enthält, als 1% des Hautgewichtes entspricht, wird die Faser völlig unl. gemacht, und die Haut in ein Leder verwandelt, dessen Widerstandsfähigkeit gegen W., Alkali und S. diejenige aller bis jetzt bekannten Lederarten, Chromleder eingeschlossen, übertrifft. Die Einw. des Chinons verläuft sehr rasch, wenn die Haut alkal. reagiert; saure Rk. oder Ggw. von Borax verhindert die Wrkg. Ein Teil des Chinons wird bei diesem Prozeß zu Hydrochinon reduziert. — Wie das Hydrochinon wirken mehr oder weniger rasch auch sämtliche andere Phenole, welche bei der Oxydation Chinone liefern. — Die durch Chinon gegerbte Haut läßt sich leicht färben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 987—89. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Nicolardot, *Auf ungarische Art bereitete Leder: Analyse.* 4. Mitteilung. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 166. 171. 513; C. **1908**. I. 1433. 2117.) Bei der Analyse der auf ungarische Art bereiteten (weißgar gemachten) Leder hat man nicht nur die normalerweise in allen derartigen Ledern enthaltenen Stoffe, wie W., Fett, HCl, H_2SO_4, Al_2O_3 und Alkali, zu bestimmen, sondern auch auf solche Substanzen zu fahnden, welche, wie z. B. Kalk und überschüssiges Natron, bei der ungarischen Gerberei nicht notwendig sind und den Wert des Leders verringern, und endlich auch nach Beschwerungsmitteln, wie $BaSO_4$, Kaolin, Talkum, Sand etc., zu suchen. — Hat man nur etwa 20 g Leder zur Verfügung, so teilt man dieses Stück in 4 Teile. In dem einen Teil bestimmt man W. und Fett, verascht dann in einem Porzellantiegel das Fett und das getrocknete Leder und bestimmt in der Asche Zn, Pb, Al, Mg, fixes Alkali, $BaSO_4$ und SiO_2. Ein zweites Stück lufttrockenen Leders behandelt man mit HNO_3, D. 1,05, leitet die sich entwickelnden Gase mit Hilfe eines Luftstromes durch bromhaltige HCl, bringt den Rückstand der HNO_3-Einw. ($BaSO_4$ und SiO_2) zur Wägung und bestimmt in der salpetersauren Fl. H_2SO_4, Pb, Zn, Mg, Al und Alkali. Die dritte Probe Leder verbrennt man in der Bombe und bestimmt in der Reaktionsflüssigkeit HCl und H_2SO_4. Das vierte Stück Leder dient zur Best. des NH_3; um eine Zers. der albuminoiden Substanzen zu vermeiden, behandelt man nicht das Leder direkt, sondern das wss. Extrakt desselben mit Magnesia.

Die Ggw. von Kalk oder überschüssigem Natron in dem Leder deutet darauf hin, daß die Haut in Kalk aufgequollen oder mit Natronalaun behandelt worden ist, bezw. in sodahaltigen Äschern gelegen hat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 596—601. 20/5. Saint-Thomas-d'Aquin. Lab. der techn. Abt. der Artillerie.) DÜSTERBEHN.

Arthur Weinschenk, *Zur Naphtholgerbung.* Gegenüber den Kritiken STIASNYS, RICEVUTOS und NIERENSTEINS (Chem.-Ztg. **32**. 383 u. 430; C. **1908**. I. 1809) hält Vf. seine Angaben aufrecht unter Hinweis auf die Prüfung seines Verf. durch PAESSLER. (Chem.-Ztg. **32**. 509. 23/5. [14/5.] Mainz.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 199265 vom 8/3. 1907. [11/6. 1908].

W. A. Hirschmann, Berlin, *Verfahren zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten mittels hochgespannter Induktionsströme.* Zur Beschleunigung der *Alterung alkoh. Fl., wie Wein, Kognak, Arak*, mittels *hochgespannter Induktionsströme* wird nun zwischen der Fl. und der Hochspannungsquelle (Induktor) eine Funkenstrecke oder Vakuumröhre eingeschaltet; je größer die Funkenlänge ist, je höhere Spannungen

Digitized by Google

muß der Induktor liefern, und desto höherer Spannung ist die Fl. ausgesetzt. Die Funkenstrecke wird vorteilhaft einstellbar und asymmetrisch gemacht und dient zugleich als Gleichrichter für die hochgespannten Ströme, da nur gleichgerichtete hochgespannte Ströme auf die Fll. gute Wrkgg. ausüben. Die Elektroden, die die Ströme in die Fl. hineinführen, wirken am besten, wenn sie soweit als möglich auseinander gehalten werden, so daß die ganze Flüssigkeitssäule von den Strömen beeinflußt wird.

Kl. 8m. Nr. 198691 vom 27/2. 1906. [28/5. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Präparaten von Sulfinfarbstoffen.* Die in W. und verd. Alkalien unl. oder doch swl. Sulfinfarbstoffe werden nun in alkalilösliche Form übergeführt, wenn man die Pasten der möglichst reinen Farbstoffe mit *Glucose*, am besten im Vakuum, zur Trockne bringt. Die damit u. mit verd. Ätzalkalien oder Sodalsg. erhaltenen Farblsgg. besitzen vollständig die Eigenschaften der Schwefelalkalilsgg. der betreffenden Farbstoffe, d. h. sie färben Baumwolle direkt, und die Bäder werden nahezu erschöpft. Bei dem neuen Verf. tritt nicht jene Reduktion, die man beim Erhitzen von Sulfinfarben mit konz. Lauge und Glucose beobachtet (vgl. Pat. 85328, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. R. 323 u. franz. Pat. 301419), sondern nur eine ganz unerhebliche, bei manchen Farbstoffen gar keine Reduktion ein.

Kl. 8m. Nr. 198692 vom 28/8. 1906. [29/5. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Thioindigoweißlösung.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei der Oxydation der *3-Oxy-(I)-thionaphthen-2-carbonsäure* mit unterchloriger S. (Hypochlorit) eine Zwischenstufe vor der B. des Thioindigos, nämlich die Küpe, festhalten kann. Während nämlich in sehr stark ätzalkal. Lsg. eine Oxydation der 3-Oxy-I-thionaphthen-2-carbonsäure durch Hypochlorit überhaupt nicht stattfindet, in schwach alkal. Lsg. aber sofort der rote Farbstoff zur Abscheidung gelangt, bildet sich die Lsg. des Leukofarbstoffs, mithin eine Küpe, wenn die Lsg. des 3-oxy-I-thionaphthen-2-carbonsauren Natriums auf 1 Tl. der Carbonsäure ungefähr 3 Tle. Ätznatron enthält. Beim Einlaufen des Hypochlorits in die Lsg. der 3-Oxy-I-thionaphthen-2-carbonsäure erhält man eine gelbe bis grüngelbe Lsg., ohne daß bleibende Farbstoffausscheidung stattfindet; der Prozeß ist beendet, sobald eine bleibende Fällung des Thioindigos entsteht. Die erhaltene *Küpe* (Lsg. von *Thioindigoweiß*) kann direkt zum Färben benutzt werden.

Kl. 10b. Nr. 199169 vom 2/5. 1907. [6/6. 1908].

G. Hagemann, Küppersteg b. Köln, *Verfahren zur Überführung leicht brennbarer, flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Petroleum in feste Form.* Feste Brennstoffe, welche ohne Rückstand, aber unter überaus reichlicher Ausscheidung von feinstem Ruß verbrennen, werden nun aus mineralischen, vegetabilischen und animalischen Ölen und anderen leicht brennbaren, fl. Körpern, z. B. Benzolen, vor allem *Petroleum*, erhalten, wenn man sie durch die *Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Aminobenzolen, Aminophenolen* oder deren Analogen im Entstehungszustande aufnehmen läßt. So wird z. B. *festes Petroleum* erhalten, wenn man Anilin in Petroleum in der Wärme löst und dazu Formaldehydlsg. unter Umrühren und Erwärmen gibt. Es tritt ein Emulgieren der ganzen Fl., sodann ein Gerinnen ein, und alsbald scheidet sich das Reaktionserzeugnis in fester, amorpher Form ab, von dem das Reaktionswasser abgegossen werden kann. Das bei der Rk. entstehende *Anhydroformaldehydanilin*, ein vollkommen sauerstoffreier Körper, übt keinerlei oxydierenden Einfluß beim Verbrennen der M. aus, trägt vielmehr

Digitized by Google

selbst zur Rußbildung bei und erhöht die Ausbeute beträchtlich. Der sich abscheidende *Ruß* ist von tiefschwarzer Farbe, von sehr feiner Beschaffenheit u. mit *Lampenruß aus Petroleum* gleichartig.

Kl. 12e. Nr. 199283 vom 29/6. 1907. [11/6. 1908].

Emil Gminder, Reutlingen, *Vorrichtung zum Lösen von festen Körpern in Flüssigkeiten.* Diese hauptsächlich zur Herst. von *Bleichflüssigkeit* durch Auflösen von *Chlorkalk* in W. bestimmte Vorrichtung besteht aus einem Behälter, welcher an seinem unteren Ende eine trichterartige Verengung besitzt. Diese Verengung läuft in eine Schlitzöffnung aus, welche den alleinigen unteren Auslaß aus dem Behälter bildet. In den Schlitz greift ein Kreissägeblatt ein, welches den Schlitz fast vollständig ausfüllt. Der zu lösende Chlorkalk wird in großen Mengen in den mit W. gefüllten Behälter eingeworfen, er sinkt in dem W. nach unten und wird von dem in dem Schlitz der Verengung des Behälters schnell rotierenden Kreissägeblatt erfaßt und zerkleinert, worauf die Lsg. durch den Schlitz an dem Sägeblatt vorbei abläuft. Es empfiehlt sich, die in dieser Weise erhaltene Chlorkalklsg. durch eine Pumpe in den Behälter zurückzubefördern und nochmals das Sägeblatt passieren zu lassen.

Kl. 12i. Nr. 199032 vom 1/8. 1907. [2/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 120173 vom 8/6. 1900; vgl. früheres Zus.-Pat. 156531; C. **1905**. I. 53.)

William Elworthy, London, *Apparat zur Darstellung von Ozon.* Diese weitere Ausbildungsform des Apparates des Hauptpat. bezweckt, einen wesentlich höheren Ozonisierungsgrad zu erreichen, ohne einen in demselben Maße wachsenden Stromverbrauch aufwenden zu müssen. Zu diesem Zwecke sind bei dem neuen App. mehrere der aus einem dielektrischen Rohr mit innerem und äußerem Leiter bestehenden Ozonisierungselemente derart ineinander angeordnet, daß der äußere Leiter des einen dielektrischen Rohres gleichzeitig den inneren Leiter des dieses Rohr umgebenden nächsten Rohres bildet, wodurch eine erhebliche Steigerung der Ozonisierung der zwischen den dielektrischen Rohren u. den Leitern hindurchströmenden Luft erreicht wird.

Kl. 12k. Nr. 198706 vom 26/9. 1906. [4/6. 1908].

Gesellschaft für Stickstoffdünger, G. m. b. H., Westeregeln, Prov. Sachsen, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak durch Einwirkung von Wasser auf Metallcyanide oder Metallcyanamide bei erhöhten Temperaturen.* Um die sonst sehr träge Rk. zwischen W. u. den Metallcyaniden oder Metallcyanamiden bei erhöhter Temperatur, wobei der Stickstoff derselben in Ammoniak übergeht, quantitativ durchführbar zu machen, wird nun diesen Verbb. vor der Einw. des W. *Chlorcalcium* beigemengt, indem man die gepulverten Cyanverbb., z. B. *Calciumcyanamid*, mit einer Chlorcalciumlsg. zu einer Paste verreibt; diese erstarrt in kurzer Zeit zu einem festen Stein, den man in etwa eigroße Stücke zerschlägt und in einer Retorte erhitzt. Hierbei geht in sehr kurzer Zeit sämtlicher Stickstoff in Form von *Ammoniak* über, der in technisch gebräuchlicher Form aufgefangen wird. Um der Zers. des gebildeten Ammoniaks an den h. Eisenwänden vorzubeugen, kann man, wie üblich, gegen das Ende der Rk. etwas Wasserdampf in die Retorten einströmen lassen, oder man saugt, falls man kontinuierlich arbeitet, die feuchten Ammoniakgase in der Richtung ab, in welcher die zu verarbeitende M. den App. passiert. Will man das Pulvern der Substanz vermeiden, so genügt es auch schon, wenn man die Stickstoffverb. in etwa eigroße Stücke zerkleinert, diese mit konz. Chlorcalciumlauge vollständig durchtränkt und dann wie oben weiter verfährt. Dem Chlorcalcium scheint dabei eine doppelte Rolle zuzufallen. Einmal hält es in der M. das W. lange und

Digitized by Google

bei hohen Temperaturen zurück, so daß dieses genügend Zeit hat, auf die Stickstoffverb. einzuwirken, auch treibt es das W. aus dem vorhandenen Calciumhydroxyd durch B. von Oxychlorid allmählich aus; zweitens kommt seine allgemein bekannte kondensierend wirkende Eigenschaft noch in Frage.

Kl. 12i. Nr. 198627 vom 28/4. 1906. [25/5. 1908].

Johan Jacob Rink, Kopenhagen, *Auswaschvorrichtung für Amalgame unter Verwendung von Rieselflächen.* Diese Vorrichtung soll insbesondere zur *Entamalgamierung* des bei der *Alkalichloridelektrolyse* an der Quecksilberkathode gebildeten *Alkaliamalgams* durch Behandeln mit W. u. dgl. dienen, wozu man bereits Rieselflächen verwendet u. wobei man die Auswaschung durch Kurzschließen des Amalgams mit einem elektronegativeren Metall beschleunigt hat. Bei vorliegender Vorrichtung werden nun die *Rieselflächen* zu im wesentlichen senkrecht angeordneten *Drahtnetzen* oder *durchlochten Platten*, welche einen beiderseitigen Angriff des herabrieselnden Amalgams durch die Waschflüssigkeit gestatten, ausgebildet. Zweckmäßig wird diese Auswaschvorrichtung batterieartig angeordnet in der Weise, daß die Rieselflächen abwechselnd mit Platten o. dgl. eines elektronegativeren Metalles in der Waschflüssigkeit angebracht sind, derart, daß das herabrieselnde Amalgam auf beiden Seiten dem Angriff des entstehenden Voltastromes ausgesetzt ist.

Kl. 12i. Nr. 199218 vom 2/6. 1907. [11/6. 1908].

Carl Peter Carlson, Långbron (Dingelvik, Schweden), *Flügelrad-Verdunstungsapparat, insbesondere für die bei der Cellulosefabrikation erhaltenen Laugen.* Bei diesem App. zur Verdunstung u. Konzentration der bei der Cellulosefabrikation verwendeten Sodalauge o. dgl., nehmen rotierende Flügelräder, welche in die in einem Behälter befindliche Lauge teilweise hineintauchen, die Lauge mit hoch u. bringen sie mit oberhalb der Flüssigkeitsfläche dahinstreichenden h. Gasen eines Ofens in Berührung u. dampfen sie so ein, wobei in dem Ofen zweckmäßigerweise eine Verbrennung von in der kons. Lauge befindlichem Harz etc. stattfindet. Es hat sich erwiesen, daß die genannten Gase Blasen aus der kons. Lauge mitbringen, welche einen Staub bilden, der mit den Gasen entweicht. Um dies zu verhindern, werden nun die Flügel oder Platten jener Flügelräder winkelrecht zur Rotationsachse, und zwar im Zickzack angeordnet, wodurch nicht nur die Gase mit der von den Flügeln aufgenommenen Lsg. in innige Berührung kommen, sondern auch der genannte Sodastaub unbedingt gegen einen der Flügel trifft und von ihm aufgefangen und zurückgehalten wird. Um ferner eine Zirkulation der Laugen in dem Verdampfungsapp. herbeizuführen, werden die Flügel des weiteren schräg zur Rotationsebene gestellt.

Kl. 12m. Nr. 198707 vom 1/7. 1906. [2/6. 1908].

Erik Ludvig Rinman, Upsala, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von Tonerdeverbindungen.* Man hat bereits Tonerde durch Erhitzen von Ton mit Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat, Auffangen des Ammoniaks und Fällen des in W. gel. Kaliumalauns mit diesem Ammoniak unter Rückbildung des angewandten Kaliumsulfats u. Ammoniumsulfats dargestellt. Hierbei macht das Auswaschen des aus der Alaunlsg. gefällten Tonerdehydrats wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfats Schwierigkeiten. Das neue Verf. vermeidet diese Schwierigkeiten, es beruht auf der Beobachtung, daß Tone direkt mit Ammoniumsalzen allein zersetzbar sind, und besteht im wesentlichen darin, daß tonerdehaltige Substanzen, wie *Tonerdesilicate, Bauxit, Kaolin, Feldspat* usw., fein gepulvert, mit einem *Ammoniumsalz* innig gemischt und darauf bis nahe zur Dissoziations-, bezw. Reaktionstemperatur des letzteren (etwa 400°) erhitzt werden. Dabei zers. sich das Ammoniumsalz unter Ab-

Digitized by Google

scheidung von Ammoniak, und die S. des Ammoniumsalzes zers. in str die Tonerdeverbb. derart, daß sich unter Abscheidung von Kieselsäu sprechende Tonerdesalz bildet. Bei Verwendung des billigsten Ammoniumsalze *Ammoniumsulfates*, sollte die Rk. wie folgt verlaufen:

$$Al_2O_3(SiO_2)_x + 3(NH_4)_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + (SiO_2)_x + 3H_2O.$$

Tatsächlich verläuft die Rk. aber nicht in dieser einfachen Weise, sondern das Aluminiumsulfat bildet im Augenblick des Entstehens mit weiterem Ammoniumsulfat *Ammoniakalaun*, ein Doppelsalz, das bis zu etwa 400° beständig ist und sich erst etwa bei und oberhalb dieser Temperatur derart zers., daß das bis zu höherer Temperatur beständige Aluminiumsulfat entsteht. — Da nun Ammoniakalaun bekanntlich die Eigenschaft besitzt, eisenfrei aus einer eisenhaltigen Lsg. auszukrystallisieren, wenn die Lsg. nicht mehr Ammoniumsulfat enthält, als für die B. von $AlNH_4 \cdot 2SO_4$ nötig ist, so kann man diesen Umstand benutzen, um eisenfreie Tonerdeverbb. aus eisenhaltigen Materialien zu gewinnen, indem man so arbeitet, daß alles Aluminiumsulfat wie folgt Ammoniakalaun bildet:

$$Al_2O_3(SiO_2)_x + 4(NH_4)_2SO_4 = 2AlNH_4 \cdot 2SO_4 + 6NH_3 + 3H_2 + (SiO_2)_x.$$

Der je nachdem die Tonerde als Ammoniakalaun oder als *Aluminiumsulfat* enthaltende feste Rückstand wird mit W. ausgelaugt, wobei die unl. Kieselsäure, Eisenoxyd u. A. zurückbleiben; aus der Lsg. gewinnt man die beiden Salze durch Krystallisation. Das bei der Rk. entstehende *Ammoniak* kann in üblicher Weise kondensiert werden. Zweckmäßig führt man es aber sofort wieder in Ammoniumsulfat über, indem man es durch Schwefelsäure absorbiert. Man kann auch die erhaltene Ammoniumalaun- oder Aluminiumsulfatlsg., event. nach Umkrystallisieren der Verbb., zur Absorption des Ammoniaks benutzen. Das so gewonnene Ammoniumsulfat wird dann wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Bei der etwaigen Verarbeitung von Ammoniumalaun auf Al_2O_3 in bekannter Weise durch Erhitzen kann man die entweichende Mischung von Ammoniak, Schwefelsäure und W. mit dem bei der Rk. entstandenen Ammoniak kondensieren, wobei Rückbildung von Ammoniumsulfat stattfindet, so daß man auch hierbei einen Kreisprozeß erzielt. Die geringen Mengen an Alkalien, die im Rohmaterial etwa vorhanden sind, gehen bei der Auslaugung als Sulfate in Lsg. und können als solche in bekannter Weise nutzbar gemacht werden. Um die Rk. zu befördern und die Ausbeute an Tonerde zu erhöhen, empfiehlt es sich, die Erhitzung der Mischung von Ton u. Ammoniumsulfat in Ggw. von überhitztem Wasserdampf vorzunehmen, weil dieses, wie bekannt, die Tone hydratisiert und die Löslichkeit der Tonerde dadurch erhöht. Dieser Zusatz von Wasserdampf regelt ferner bei Benutzung schwankender Wärmequellen die Reaktionstemperatur.

Kl. 12m. Nr. 198861 vom 11/8. 1907. [6/6. 1908].

Karl Puls, Karl Krug und **Norddeutsche Chemische Fabrik in Harburg**, Harburg a. E., *Verfahren zur Herstellung von Barium- und Strontiumnitrat.* Zur Darst. der Nitrate werden nun an Stelle der Chlorverb. dieser Metalle, welche man bereits zur Darst. der Nitrate aus dem jetzt auf elektrochemischem Wege gewonnenen Calciumnitrat benutzt hat, die Carbonate verwendet, wobei sich von dem l. Barium- und Strontiumnitrat leicht zu trennendes Calciumcarbonat bildet. Schneller als beim einfachen Digerieren der Calciumnitratlsg. mit dem Barium- oder Strontiumcarbonat verläuft die Rk., wenn man fein gepulverten *kohlensauren Baryt* oder *kohlensauren Strontian* (künstlich gefällten oder natürlichen *Witherit* oder *Strontianit*) mit der wss. Lsg. des Calciumnitrats unter Dampfdruck und

Digitized by Google

Umrühren erhitzt, worauf das ausgeschiedene Calciumcarbonat abfiltriert und die Nitratlauge verdampft wird.

Kl. 12m. Nr. 199248 vom 9/5. 1906. [10/6. 1908].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur elektrolytischen Oxydation von Chromsulfatlaugen zu Chromsäure.* Die wesentlichen Kennzeichen dieses neuen Verf. sind, daß eine Trennung von Anoden- u. Kathodenlauge nicht erfolgt und eine Reduktion der entstehenden Chromsäure durch den an der Kathode entstehenden Wasserstoff durch Zusatz von *schwefelsauren* oder *essigsauren* Alkalien oder eines Gemisches beider Substanzen vermieden wird, was einmal darauf zurückzuführen ist, daß das Kathodenpotential erniedrigt wird, und andererseits darauf, daß als Oxydationsprod. wesentlich Dichromat entsteht, trotzdem die entstehende S. nicht abgestumpft wird, da eine Umsetzung von Dichromat mit freier Essigsäure oder verd. Schwefelsäure erst in der Wärme vor sich geht. Der Essigsäurezusatz ist dabei so zu bemessen, daß nach durchgeführter Oxydation noch nicht so viel Schwefelsäure frei wird, daß eine Umsetzung von Dichromat in freie Chromsäure stattfindet. Als Alkalien sind besonders die geeignet, die Dichromate bilden, die erst bei höherer Temperatur eine Umsetzung mit freier S. unter B. von Chromsäure eingehen. Eine zweckmäßige Zus. des frischen Elektrolyten ist z. B. die folgende: 400 g/l $Cr_2(SO_4)_3$ + aq, 150 g/l Na_2SO_4 + aq, 150 g/l $NaC_2H_3O_2$ + aq.

Kl. 12n. Nr. 199107 vom 24/11. 1906. [4/6. 1908].

Westinghouse Metal Filament Lamp Co. ltd., London, *Verfahren zur Darstellung von Wolframdioxyd.* Die Reduktion der Wolframsäure durch Erhitzen mit Kohle liefert kein einheitliches Dioxyd; solches wird nun erhalten, wenn man an Stelle von Kohle, wie bei der Eisenerzeugung, flüssige organische Substanzen als Reduktionsmittel verwendet, und zwar haben sich *aliphatische Hydroxylverbindungen, wie Glycerin, Äthylenglycol*, als sehr geeignet erwiesen. Als sehr vorteilhaft hat sich das Mengenverhältnis von 1—2 Gewichtsteilen Glycerin, Äthylenglycol oder einer äquivalenten organischen Substanz auf ungefähr 10 Gewichtsteile *Wolframtrioxyd* (*Wolframsäure*) bewährt. Die Mischung des höheren Wolframoxyds mit dem Reduktionsmittel muß eine möglichst innige sein, was dadurch erzielt werden kann, daß man dem Glycerin u. dgl. W. oder eine ähnliche, das Reduktionsmittel lösende Fl. behufs gleichmäßiger Verteilung desselben im Wolframtrioxyd (Wolframsäure) zusetzt. Man kann aber auch das Trioxyd mit einer beim Trocknen wieder entweichenden Lösungsflüssigkeit wie W. versetzen und das Glycerin oder das sonstige äquivalente Mittel in ungelöster Form unter stetigem Verrühren beimischen. Die M. wird nachher mäßig in der Art getrocknet, daß eine Verdampfung des Reduktionsmittels ausgeschlossen bleibt. Das so erhaltene Gemisch wird in einem feuerfesten, völlig luftdicht abschließbaren Gefäß auf helle Rotglut erhitzt u. während längerer Zeit (je nach Stoffmenge u. Temperatur ungefähr 2—5 Stunden) geglüht und dann erkalten gelassen. Bei richtiger Durchführung des Verf., wobei namentlich zu beachten ist, daß die verwendeten Substanzen völlig alkalifrei sind, erhält man einheitliches braunes *Wolframdioxyd.*

Kl. 12o. Nr. 198482 vom 20/10. 1905. [25/5. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Cellulose mit Fettsäuren.* Das Verf. zur Darst. von Estern der *Cellulose* mit Fettsäuren durch Einw. der entsprechenden Säureanhydride auf rohe Cellulose in Ggw. einer die Rk. herbeiführenden S. mit und ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln ist dadurch gekennzeichnet, daß Mono-, Di- oder Trichlorfettsäuren zur Herbeiführung der Rk. benutzt werden. Hierbei läßt sich die Esterifizierung, ohne

Digitized by Google

daß die Cellulose oder ihre Ester dadurch leiden, in der Wärme vornehmen; infolgedessen kann der Esterifizierungsprozeß in wesentlich kürzerer Zeitdauer durchgeführt werden als bei den älteren Verff. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Acetylcellulose* aus *Cellulose*, Essigsäureanhydrid und *Mono-* und *Trichloressigsäure*, sowie von *Propionylcellulose* aus *Cellulose*, Propionsäureanhydrid und Monochloressigsäure u. *Butyrylcellulose* aus Cellulose, Buttersäureanhydrid und Monochloressigsäure.

Kl. 12e. Nr. 198483 vom 2/3. 1906. [29/5. 1908].

Pierre Coulin, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Citralhydrat.* Das Verf. zur Darst. von *Citralhydrat* besteht darin, daß man die labile Verb. der *Citraldihydrodisulfosäure* in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur mit sauren Mitteln behandelt, bis durch Alkali fast oder gar kein *Citral* mehr abgeschieden wird, und hierauf die Reaktionsmischung, bevor die Umwandlung in eine stabile Verb. stattfindet, mit Alkali versetzt. Unter den sauren Mitteln, die sich zur Hydrolyse der labilen dihydrodisulfosauren Verbb. des Citrals gut eignen, sind Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure etc. zu nennen; auch die organischen SS. können hierzu verwendet werden. Bei den anderen aus Citral und Natriumsulfit oder Natriumbisulfit entstehenden Abkömmlingen lassen sich, wenn man sie ähnlich wie die labile dihydrodisulfosaure Verb. der Hydrolyse unterwirft, lange nicht so günstige Ergebnisse erzielen, wie es bei der letzteren der Fall ist; insbesondere ist bei der monohydromonosulfosauren Verb. des Citrals, bei der eine freie Doppelbindung vorhanden ist, die Ausbeute sehr gering. Das *Citralhydrat* ist ein schwach gelbliches Öl; Kp_8 142—145°, $Kp_{.15}$ 150—155°; $D.^{15}$ 0,962. Es kann als Ausgangsmaterial zur Bereitung von *Pseudojononhydrat* u. dessen Homologen dienen u. auch als Ausgangsmaterial zur Darst. weiterer, in der Parfümerie u. zu anderen Zwecken verwendbarer Stoffe benutzt werden. Infolge seines eigenartigen Geruches kann das Citralhydrat auch selbst als Riechstoff dienen.

Kl. 12e. Nr. 198712 vom 10/8. 1905. [2/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 192075 vom 9/5. 1905; früheres Zus.-Pat. Nr. 196016; C. **1908**. I. 1436.)

Kalle & Co, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)-thionaphthencarbonsäure und von 3-Oxy(1)thionaphthen.* Durch Pat. 192075 wird ein Verfahren zur Überführung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure in *3-Oxy-(1)-thionaphthencarbonsäure* und in 3-Oxy(1)thionaphthen geschützt, bei welchem die Ringschließung durch die wasserentziehende Wrkg. der Ätzalkalien bewerkstelligt wird. Es wurde nun gefunden, daß an Stelle der Ätzalkalien auch Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Acetaten verwendet werden kann. Es ist lediglich erforderlich, die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* mit Essigsäureanhydrid anzurühren, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Natriumacetat, und kurze Zeit mäßig zu erwärmen. Die Ringschließung erfolgt sehr rasch und sehr glatt. Erwärmt man dabei auf etwas höhere Temperatur, so erfolgt auch die Abspaltung der Kohlensäure gleichzeitig; man erhält alsdann als Reaktionsprodukt *3-Oxy(1)-thionaphthen.*

Kl. 12e. Nr. 198713 vom 18/1. 1906. [29/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 196016 vom 16/10. 1905; C. **1908**. I. 1436.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure.* Das Pat. 196016, Zusatz zum Pat. 192075, betrifft ein Verf. zur Darst. der *3-Oxy-1-thionaphthen-2-carbonsäure*, gekennzeichnet durch Erhitzen eines pulverigen Gemisches von Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Ätz-

Digitized by Google

alkali. Es wurde nun gefunden, daß bei dem Verf. das Erhitzen auch in der Weise vorgenommen werden kann, daß man in das pulverige Gemisch von Phenylthioglykol-o-carbonsäure oder eines ihrer Salze u. Ätzalkali für ganz kurze Zeit — es genügen Bruchteile einer Minute — Wasserdampf einleitet. Das Gemisch erwärmt sich dadurch zuerst örtlich, die Temperatur steigt von selbst und setzt sich durch die ganze M. derart fort, daß die Kondensation zu der Oxythionaphthencarbonsäure ganz zu Ende geht. Das Reaktionsprod. behält dabei seine pulverige, bezw. trockene Beschaffenheit.

Kl. 12o. Nr. 198714 vom 6/11. 1906. [29/5. 1908].

Pierre Coulin, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Isolierung eines Isomeren des Citralhydrats aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verbindung des Citrals mit sauren Mitteln und Infreiheitsetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische.* Das Verf. zur Isolierung eines Isomeren des *Citralhydrats* aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verb. des *Citral* mit sauren Mitteln u. Infreiheitsetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieses oder dessen mit Wasserdampf flüchtige Anteile mit einer wss. Lsg. von Natriumsulfit und Natriumcarbonat behandelt und die erhaltene Mischung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Das *Iso-Citralhydrat* ist ein farbloses Öl, $Kp._{18}$ 93,2—95,2°, $D.^{15}$ 0,964, Brechungsindex bei 26° 1,44991. Während ferner Citralhydrat mit Wasserdampf nicht flüchtig, ist das Isomere außerordentlich leicht flüchtig. Sein *Semicarbason* schm. bei 172°, sein *Thiosemicarbason* bei 129°. Sein Geruch erinnert an Campher. Das Isomere des Citralhydrats kann zur Darst. von neuen Körpern, insbesondere von Riechstoffen dienen. Wird es z. B. mit *Aceton* in Ggw. alkal. Agenzien kondensiert, so entsteht ein Kondensationsprod. ($D.^{15}$ 0,998, $Kp._{15}$ 159—162°), das durch Kochen mit W. oder mit Bisulfit oder auch durch Säurewirkung in *einen Riechstoff der Formel* $C_{14}H_{22}O_2$, $D.^{15}$ 0,956, übergeht, $Kp._{15}$ 141—145°. Wenn das Aceton durch *Methyläthylketon* ersetzt wird, so bildet sich ein Kondensationsprod., $D.^{15}$ 0,991, das bei 162—165° unter 16 mm Druck destilliert. Wird es ähnlich wie das Acetonkondensationsprod. behandelt, so entsteht ein *Keton der Formel* $C_{14}H_{24}O_2$, $D.^{15}$ 0,951, das unter 13 mm Druck zwischen 145—150° destilliert.

Kl. 12o. Nr. 198715 vom 24/4. 1907. [2/6. 1908].

Nathan Sulzberger, New-York, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Chlorals mit Säureamiden.* Das Verf. zur Herst. von Verbb. des Chlorals mit *Säureamiden* ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Amide oder einfach alkylierte oder arylierte Amide von Fettsäuren mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen oder deren Substitutionsprodd. auf *Chloral* einwirken läßt.

Die Prodd. sind geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig und nicht hygroskopisch, ll. in Fetten, Ölen und Paraffin. Die Verb. von *Chloral* mit *Palmitinsäureamid*, $CCl_3 \cdot CH{<}^{OH}_{NH \cdot CO \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3}$, ist ein weißes, krystallinisches Pulver, F. 110°. — Das aus Anilin und α-Brompalmitinsäurebromid gewonnene *α-Brompalmitinsäureanilid* gibt mit Chloral das *Chloral-α-brompalmitinsäureanilid*, ein fast farbloses, sich fettig anfühlendes, krystallinisches Pulver.

Kl. 12o. Nr. 198768 vom 25/6. 1907. [2/6. 1908].

C. Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Polyglycerinen aus Glycerin.* Die Umwandlung von *Glycerin* in *Polyglycerin* durch Erhitzen unter Entfernung des sich bildenden W. wird durch Zusatz geringer Mengen von Alkali (Ätznatron, Ätzkali, Schwefelalkali, alkalische Seifen etc.) wesentlich beschleunigt. Es genügen

Digitized by Google

schon sehr geringe Mengen Alkali (0,5%); größere Mengen Alkali bewirken nicht Kondensation, sondern Spaltung des Glycerins unter Erzeugung von Ameisensäure und Oxalsäure. Die *Polyglycerine* und *Diglycerin* finden Verwendung als Zusätze zu Glycerin, das zur Darst. von nicht gefrierbaren Sprengstoffen oder zur Herst. plastischer MM. oder in der Textilindustrie benutzt werden soll.

Kl. 12e. Nr. 198852 vom 27/4. 1905. [6/6. 1908].

Société Pagès Camus et Co., Paris, *Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base.* Das Verf. zur Darst. von *Aceton* durch Überleiten von *Essigsäure*dämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base ist dadurch gekennzeichnet, daß Dämpfe von roher *Holzessigsäure* über die betreffende, erhitzte Base geleitet werden.

Bei diesem Verf. kann man eine bessere Ausbeute an Aceton erhalten als mit der gewöhnlichen Essigsäure von etwa 50% Essigsäuregehalt. Als rohe oder unreine Holzessigsäure bezeichnet man dasjenige Prod., welches als Destillat bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten wird und dann durch einfache Dest. von dem Methylalkohol, Aceton u. leichte Öle enthaltenden Vorlauf u. dem in der Retorte verbleibenden Rückstand, der aus Teersubstanzen besteht, in der Hauptsache befreit ist. Diese rohe Holzessigsäure enthält etwa 6—10% Essigsäure.

Kl. 12p. Nr. 199108 vom 31/3. 1906. [3/6. 1908].

Peter Bergell, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer Doppelverbindung aus Coffein und Lithiumbenzoat.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Doppelverb. aus *Coffein* und *Lithiumbenzoat* eine besonders starke Wrkg. auf die Niere ausübt, wie die Prüfung mit der Uranmethode ergab. Diese Wrkg. erklärt sich jedenfalls durch das besondere physiologische Verhalten des Lithiums, welches wahrscheinlich auf seinem niedrigen Mol.-Gew. beruht. Bei der Darst. dieser Doppelverb. wurde gefunden, daß diese unter bestimmten Verhältnissen in krystallisierter Form erhalten werden können, nämlich wenn man 1 Mol. Coffein auf 2 Mol. Lithiumbenzoat einwirken läßt.

Läßt man 2 Mol. Lithiumbenzoat auf etwas mehr als 1 Mol. Coffein einwirken, so scheiden sich beim vorsichtigen Konzentrieren zuerst Krystallisationen aus, die aus Coffein mit wenig beigemengtem Lithiumbenzoat bestehen. Aus dem Filtrat erhält man analysenreines, beim langsamen Verdunsten in bis zu mehreren Millimetern langen Nadeln krystallisierendes *Coffeinlithiumbenzoat* von der oben angegebenen Zus. Löst man dagegen genau molekulare Mengen von 1 Mol. Coffein und 2 Mol. Lithiumbenzoat in wenig W., so erhält man beim schnellen Verdunsten bei möglichst niederer Temperatur der kons. Lsgg. sofort das reine Prod.

Durch A. ebenso wie durch Aceton wird die Verb. zerlegt.

Aus den wss. Lsgg. der neuen Verb. wird durch Einleiten von Kohlensäure kein Coffein abgeschieden. Anorganische SS. und Alkalien zerlegen das Doppelsalz. Organische Lösungsmittel, z. B. Chloroform, extrahieren das Coffein.

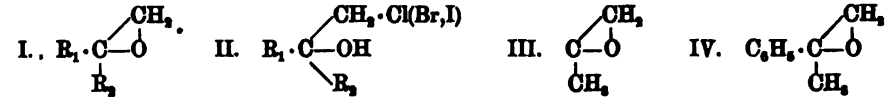
Kl. 12q. Nr. 199148 vom 7/3. 1905. [3/6. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 22/10. 1904. gewährt.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.* Die *Aminoalkohole* des Patentes 169746 (vgl. C. 1906. I. 1584) werden nun auch erhalten durch Einw. von primären oder sekundären aliphatischen Aminen auf *Alkylenoxyde*, bezw. *Äthylenoxyde* der Struktur (I.), die ihrerseits dadurch erhalten werden, daß man die entsprechenden Halogenhydrine der Formel II. (R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R_2 desgleichen) mit Ätzkali oder Ätznatron in kons. Lsg.

Digitized by Google

behandelt. Zur Darst. des *Dimethylaminodimethyläthylcarbinols* neben Dimethylamin dienende *Methyläthyläthylenoxyd* (*Methäthenyläthanoxyd*) wird das entsprechende Chlorhydrin, $C_2H_5 \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$, Kp. 150°, mit Ätznatron erhitzt; es bildet eine leicht bewegliche Fl., $Kp._{760}$ 80°, von sehr angenehmem Geruch, die sich mit W. unter Wärmeentw., sowie mit Natriumbisulfit verbindet. — Zur Darst. des *Dimethylaminotrimethylcarbinols* dient neben Dimethylamin das *Dimethyläthylenoxyd* (*Methäthenylmethanoxyd*), Kp. 53°; dieses wird aus dem entsprechenden Chlorhydrin, $CH_3 \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$, durch Erhitzen mit Alkali erhalten, leicht bewegliche Fl. von angenehmem und starkem äth. Geruch. — Zur Darst. des *Dimethylaminodimethylisoamylcarbinols* dient neben Dimethylamin das *Methylisoamyläthylenoxyd* (*Methäthenylisopentanoxyd*), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. III., Kp. 147°, D. 0,8416, welches aus dem Chlorhydrin, $C_5H_{11} \cdot C \cdot (CH_2Cl) \cdot OH \cdot CH_3$, erhalten wird, besitzt einen angenehmen Geruch. — Das zur Darst. des *Dimethylaminodimethylphenylcarbinols* neben Dimethylamin dienende *Methylphenyläthylenoxyd* (*Methäthenylphenoxyd* (IV.), $Kp._{28}$ 93°, D. 1,0436, wird aus dem entsprechenden Chlorhydrin, $C_6H_5 \cdot$



$C \cdot (CH_2Cl) \cdot (OH) \cdot (CH_3)$, als klare Fl. von angenehmem Geruch erhalten. Bei der Rk. bildet sich etwas *Isatropaldehyd;* läßt man auf das Methylphenyläthylenoxyd Methylamin einwirken, so erhält man das *Methylaminodimethylphenylcarbinol.* — *Methylaminodimethyläthylcarbinol*, $C_2H_5 \cdot C \cdot [CH_3 \cdot N(CH_3 \cdot H)] \cdot OH \cdot CH_3$, $Kp._{28}$ 80°, durch Einw. von Methylamin auf Methyläthyläthylenoxyd (Methäthenyläthanoxyd). *Divalerylderivat*, $Kp._{16}$ 162°, dicke Fl., unl. in W., dagegen l. in kons. Säuren.

Kl. **16. Nr. 198587** vom 30/11. 1906. [25/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 192591 vom 17/11. 1908; vgl. C. **1908.** I. 500.)

Heinrich Schröder, Neindorf b. Hedwigsburg, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers.* Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß man dabei das Tonerde-Eisenphospat durch *tonerde- und eisenhaltige Calciumphosphate* ersetzen kann. Demgemäß wird das tonerde- u. eisenhaltige Calciumphosphat im gemahlenen Zustande mit den *Chloriden von Magnesium und Calcium* als solchen oder in Gestalt ihrer Verbb. mit Alkalichloriden (wie *Rohkarnallit, künstlicher Karnallit*), oder in Gestalt von *Abfallsalzen der Salzindustrie* mindestens in atomistischem Verhältnis gemischt und in geeigneten Öfen der fraktionierten Sublimation unterzogen. Zunächst sublimiert *Aluminiumchlorid*, welches man in eine möglichst kons. k. Chlornatriumlauge (Sole) leitet, wobei sich *Aluminiumnatriumchlorid* bildet. Später sublimiert dann *Eisenchlorid*, welches in besonderer Vorlage aufgefangen wird. Als Sublimationsrückstand erhält man bei Benutzung von Magnesiumchlorid oder dessen Verbb. (Karnallit etc.) *zitratlösliches Trimagnesiumphosphat*; bei der Benutzung von Calciumchlorid entfällt als Rückstand nur *Tricalciumphosphat*, das durch Behandeln mit Salzsäure in die *zitratlösliche Form* ($CaHPo_4$) übergeführt wird, wozu man zweckmäßig die beim Glühprozesse aus dem Überschuß an Erdalkalichloriden entweichende, sowie die bei der Zersetzung der gebildeten Chloride erhaltene Salzsäure verwendet. Das bei der Salzsäurebehandlung des Rückstandes gebildete Calciumchlorid wird durch Waschen mit W. entfernt.

Digitized by Google

Kl. 22b. Nr. 198729 vom 6/7. 1907. [25/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 6/7. 1907; vgl. C. 1907. II. 2009.)

Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung chromierbarer, blauvioletter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Zu besonders schönen Effekten gelangt man nun, wenn man in dem Verf. des Hauptpat. an Stelle der dort und in den früheren Zusatzpatenten genannten Aldehyde nun *o-Chlor-p-dimethylaminobenzaldehyd* oder *o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd* mit aromatischen *o-Oxycarbonsäuren* zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. Die Dimethylaminogruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff treibt den Ton der chromierten Färbung nach rot hin und erzeugt ein prachtvolles lebhaftes Blauviolett. Überraschenderweise verläuft die Oxydation mittels Nitrosylschwefelsäure trotz der Dialkylaminogruppen ebenso glatt wie bei den schon beschriebenen Kombinationen. Der z. B. aus o-Chlor-p-dimethylaminobenzaldehyd und *o-Kresotinsäure* erhaltene Farbstoff stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzviolettes Pulver dar, das unl. ist in W., l. in A. mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; Ammoniak und Sodalsg. lösen mit trüb bordeauxroter, Natronlauge mit lebhaft blauroter Farbe. Aus der Lsg. des Ammoniumsalzes zieht er in saurem Bad auf Wolle in trübvioletten Tönen, die beim Nachchromieren in ein lebhaftes intensives Blauviolett von sehr guter Alkali- und Walkechtheit übergehen. Auch beim Drucken auf Baumwolle mittels Chromsalzen erzeugt der Farbstoff die nämliche Nuance. Einen ähnlichen Farbstoff mit etwas blauerer Nuance der chromierten Färbung erhält man aus o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd.

Kl. 42i. Nr. 198666 vom 11/8. 1907. [27/5. 1908].

Carl Heinel, Friedenau b. Berlin, *Verfahren zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Luft und Gasen unter dem Eispunkt mit Hilfe von Psychrometern oder Hygrometern.* Die Feuchtigkeit der Luft, insbesondere mittels des *Psychrometers* zu messen, ist schwierig, sobald die Luft eine Temperatur von unter 0° hat, u. man hat versucht, die entstehenden Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen, daß man dem W., durch welches die Quecksilberkugel des nassen Thermometers befeuchtet wird, Salz zusetzt, um das Gefrieren des Benetzungsrohres zu verhindern, was aber die Benutzung bei einer großen Reihe von Messungen erschwert, da die Konzentration des Salzwassers sich ändert und das Maß der Konzentration Einfluß hat auf die Anzeige des nassen Thermometers. Nach dem neuen Verf. soll die Luft in solchen Fällen, vorteilhaft mittels elektrischer Widerstände, über 0° erwärmt werden. Wenn man aus der zu untersuchenden Luft von $-x^\circ$, z. B. durch einen Ventilator, einen Teil entnimmt, denselben auf $+y^\circ$ erwärmt und ihn dann über ein Psychrometer schickt, so kann aus der Psychrometerangabe der relative und absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft von $+y^\circ$ bestimmt werden. Wenn durch geeignete Bauweise des Meßinstruments dafür gesorgt wird, daß ferner der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf dem Wege durch den Ventilator bis zum Psychrometer sich nicht ändert, so kann man aus dem absoluten Feuchtigkeitsgehalt der auf y° erwärmten Luft den relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft von $-x^\circ$ berechnen. Es sind also 3 Ablesungen nötig: 1. Temperatur $-x^\circ$ der Luft vor dem Ventilator. 2. Anzeige $+y^\circ$ des trockenen Thermometers, und 3. Anzeige z° des nassen Thermometers. Dasselbe Verf. wird ebenso bei den Haarhygrometern, da diese ebenfalls unter 0° versagen, mit Vorteil angewendet.

Digitized by Google

Bibliographie.

Beretta, A. A., Radio e Radioattività. Pavia 1907. 8. 84 pg.

Biechele, M., Reaktionen der für die Pharmazie wichtigeren Verbindungen. Stuttgart 1908. 8. 138 SS. Mark 2,40.

Düring, F., Übersicht über die Deutschen Reichspatente betr. „Heilmittel und Desinfektionsmittel". Gräfenheinichen 1908. 8. 116 SS.

Eder, J. M., Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der K. K. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. Halle 1908. 8. XVI und 233 SS. kart. Mark 3.

Elbs, K., Die Akkumulatoren. Gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung u. Behandlung. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1908. 8. 48 SS. mit 3 Figuren. Mark 1.

Erban, F., Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Coloristen u. Ingenieure in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- u. Papierfabriken. Halle 1908. gr. 8. mit 21 Figuren. Mark 5,20.

Euler, H., Växtkemi. Dess grunder och resultat. Del I: Det kemiska materialet. Stockholm 1907. 8. 268 pg. Mark 5.

Goodchild, W., Precious Stones. With a chapter on artificial Stones by R. Dykes. London 1908. 8. 320 pg. with illustrations. cloth. Mark 6,20.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik, für das Jahr 1907. Jahrgang 53 (Neue Folge. Jahrg. 38). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung 1: Unorganischer Teil. Leipzig 1908. gr. 8. XXXV u. 658 SS. mit 238 Figuren. Mark 15.

Kayser, E., Lehrbuch der Geologie. (2 Teile.) Teil II: Geologische Formationskunde. 3. Auflage. Stuttgart 1908. gr. 8. X u. 741 pg. mit 90 Tafeln und 150 Figuren. Mark 10,80.

Teil I (Allgemeine Geologie). 2. Aufl. 1905. 737 SS. mit 483 Figuren. Mark 18,40.

Lommel, E. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 16., neubearbeitete Auflage. herausgegeben von **W. König.** Leipzig 1908. gr. 8. X u. 631 SS. mit 1 colorierten Spektraltafel und 438 Figuren. Mark 6,60.

Menschutkin, B., Leben und Tätigkeit von N. A. Menschutkin. (Russisch.) St. Petersburg 1908. 8. 381 SS. mit 2 Bildnissen.

Naphthaindustrie, Die Bakuische, im Jahre 1906. Band I. (Russisch.) Baku 1906. 4. mit Karten u. Figuren.

Preis des vollständiges Werkes (2 Bände) Mark 12.

Prjanischnikow, D., Pflanzenchemie. Lieferung 1: Kohlenwasserstoffe u. einige sie begleitende Stoffe. (Russisch.) Moskau 1908. 8. 162 SS. Mark 3.

Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie. Begründet von E. Geissler und J. Moeller. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **J. Moeller** und **H. Thoms.** Band 10. Wien 1908. Lex. 8. 732 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.

Sackur, O., Die chemische Affinität und ihre Messung. Braunschweig 1908. 8. VIII und 129 SS. mit 5 Figuren. Mark 4.

Ullmann, F., Organisch-chemisches Praktikum. Leipzig 1908. 8. mit 26 Figuren. Leinenband. Mark 6.

Schluß der Redaktion: den 22. Juni 1908.

Digitized by Google

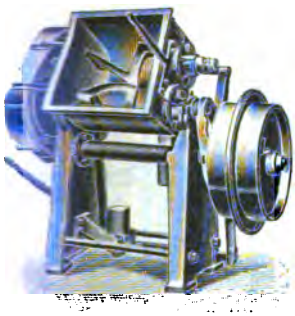
Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1.

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218.]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

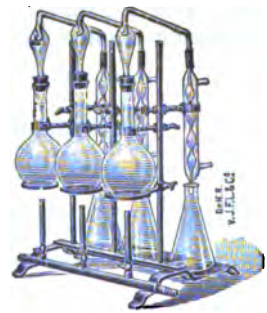
Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



[224]

Apparate
für Bodenuntersuchung — Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven — Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

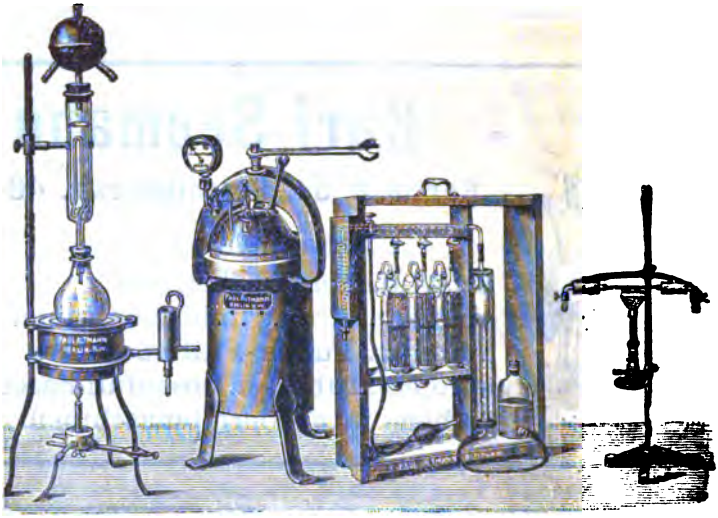
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[22

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten

herausgegeben von

Privatdozent Dr. B. M. Margosches.

IV./V. Band:

Elektroanalytische Schnellmethoden.

Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode.

Von **Dr.-Ing. A. Fischer.**

Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. gr. 8°. 1908.

Geheftet M. 9.40; in Leinwand gebunden M. 10.—

Bisher sind von der „Chemischen Analyse" erschienen:

I. Band: **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. J. Schmidt. gr. 8°. 1907. Geh. M. 3.—; in Leinwand geb. M. 3.60.

II. Band: **Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor H. Nissenson. gr. 8°. 1907. Geh. M. 4.—; in Leinwand geb. M. 4.60.

III. Band: **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. gr. 8°. 1907. Geh. M. 3.40; in Leinwand geb. M. 4.—.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Henne, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
SEP 28 1908
HARVARD COLLEGE.

Nr. 2. S. 125—216.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 15. Juli.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Engler (P.), Gasbrenner 125.
Kolbe (G.), Vorlage für die Vakuumdest. 125.
Steinkopf (W.), Wasserdampfdest. im luftverd. Raume 125.
Gebhard (N. L.), Manometer 126.
Studer (J. S.), Erleichterung des Gebrauches Hempelscher Pipetten 126.
Thwing (Ch. B.), Strahlungspyrometer 126.

Allgemeine und physikalische Chemie.

von Weimarn (P.), Zustände der Materie 126. — Krystallinischer Zustand als innere Eigenschaft der Materie 130.
Stark (J.), Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis 130.
Charron (F.), Einfluß der umgebenden Luft auf die Reibung zwischen festen Körpern 131.
Lamplough (F. E. E.), Best. der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase 131.
Benrath (A.), Einfluß der Temp. auf die Komplexbildung in Lsg. 132.
Lewis (G. N.), Osmot. Druck von konz. Lsgg. und die Gesetze vollkommener Lsgg. 132.
Henri (V.), Brownsche Bewegung 133.
Dagostino (N.), Widerstandsänderungen von Metallen im magnetischen Felde 133.
Bloch (L.), Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen und Fll. 133.
Ruer (R.), Passivität des Pt 133.
Wilson (H. A.), Wirkung von H auf die Entladung von negativer Elektrizität an h. Pt 134.
Foerster (F.), Eisennickelsuperoxydsammler 134.
de Broglie (M.), Ultramikroskop. Prüfung geladener Kerne in Suspensionen bei Gasen 135.
Trivelli (A. P. H.), Solarisationsphänomen etc. 135.
Gargam de Moncetz (A.), Photographische Wirkung des infraroten Lichtes 135.

Digitized by Google

Duane (W.), Gang der α-Strahlen 135.
Wood (R. W.), Photographische Aufnahme sehr schwacher Spektren und Nebel 135.
v. Baeyer (O.), Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern 136.
Matignon (C.), Explosion einer ammoniakal. Silberoxydlsg. 136.
Küspert (F.), Reduktion des Calciumcarbonats; Glühen des Kalkspats 136.

Anorganische Chemie.

Stark (J.), Spektra des O (Dopplereffekt bei Kanalstrahlen) 136.
Stark (J.) und Steubing (W.), Spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in H 137.
Baubigny (H.), Durch Bromsäure und Jodsäure bewirkte Oxydationserscheinungen 137.
Cuthbertson (C.) und Metcalfe (E. P.), Brechungsexponenten von gasförmigem NO, SO_2 und SO_3 138.
Divers (E.), Zers. der untersalpetrigen S. 138.
Rothmund (V.) u. Flaschner (O.), Elektroreduktion des Hydroxylamins 138.
Behn (U.), Polymorphe Umwandlungen von Ammoniumnitrat 138.
Burton (W.), Brechungsindex und Dispersion von Licht in Argon und He 139.
von Wolff (F.), Krystallsystem des Hittorfschen P 139.
Kolb (A.) u. Formhals (R.), Einw. von KJ und HCl auf Antimonsäure 139. — Titrimetr. Best. des Sb 140.
Ulffers (F.), Tonerdesilicate 140.
Tangl (K.), DE. einiger Gase bei hohem Druck 140.
Grüneisen (E.), Thermische Ausdehnung u. spezifische Wärme der Metalle 140.
Ruff (O.) u. Zedner (J.), Lsgg. der Alkalimetalle in fl. Ammoniak 141.
Hackspill (L.), Calciumsilicid 142.
Hoeller (V.), Langwelliger Teil des Bariumspektrums 143.
Fraenkel (W.), Silicium-Aluminium-Legierungen 143.
Weinland (R. F.) und Schumann (Th.), Sulfatochromchlorid 143.
Pfeiffer (P.), Prade u. Stern, Stereoisomere Aquo- und Hydroxosalze 143.
Hooton (W. M.), Zers. des Ammoniumdichromats durch Hitze 146.
Gumlich (E.), Magnetische Eigenschaften von reinem Fe 146.
Goldschmidt (R.), Elektrolysen auf geneigten Flächen 146.
Lührig (H.) u. Becker (W.), Verh. künstlicher und natürlicher zeolithartiger Körper gegen wss. Lsgg. 146.
Ipatiew (W.), Reduktion u. Oxydation von Nickeloxyden 147.
Cuthbertson (C.) und Metcalfe (E. P.), Dispersion von Hg-, S-, P-dampf u. He 148.
Herz (W.) u. Kuhn (F.), Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen 148.
Maas (J.) u. Sand (J.), Hexarhodanatosalze des Mo 149.
Stokes (H. N.), Löslichkeit, Transport und Ablagerung von Cu, Ag, und Au 149.
Barvič (H. L.), Lichtbrechung des Au, Ag, Cu und Pt 149.
Schlett (W.), Änderung der D. und spezif. Wärme bei Pt u. Ni 150.
Ducelliez (F.), Kobalt-Blei-Legierungen 150.

Organische Chemie.

Senderens (J. B.), Katalytische Dehydratation der Alkohole durch Calciumsulfat und Aluminiumsilicat 150.
Lespieau (R.), Propargylalkohol; Hydrat u. Jodderivate 151.
Delépine (M.), Sulfocarbimide der Fettreihe 151.
Pohl (F.), Dicyandiamid 151.
Perrier (G.) und Caille (E.), B. von Gemischen von Isomeren mit konstantem F. bei der Friedel-Craftschen Rk. 153.
Cross (W. E.) u. Cohen (J. B.), Pyridinbasen als Halogenüberträger 153.
Ullmann (F.) u. Nádai (G.), o-Nitrierte Amine aus den entsprechenden Phenolderivaten 153.
Bertheim (A.), Isomere Aminophenylarsinsäure 155.
Hewitt (J. T.), Aminoazoverbb. 156.
Fox (J. J.), Einw. von verd. HNO_3 auf Helianthin 156.
Pollak (J.) u. Goldstein (J.), Diäthoxybenzochinon 157.
Popovici (J.), Rk. zw. KCN und o-Nitrobenzaldehyd 157.
Kliegl (A.), Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit aromat. KW-stoffen in Ggw. von konz. H_2SO_4 158.
Goulding (E.) u. Pelly (R. G.), Isomeres des Vanillins, das in der Wurzel einer Chlorocodonart vorkommt 159. — Flüchtiges Öl der Blätter von Ocimum viride 169.
Reverdin (F.), 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure 159.
Diels (O.) u. Pillow (A.), Bisbenzoylcyanid 160.
Bülow (C.) u. Filchner (H.), Einw. von Hydrazin auf Phenacylacetessigester 161.
Hoering (P.), Alkylglykolchlorhydrinäther u. die Tiffeneausche Phenylwanderung 161.
Hoering (P.) und Baum (F.), Chlorierende Wirkung des PCl_5 und die Einw. von Thionylchlorid auf Carbonylverbb. 162.
Auwers (K.) u. Hessenland (M.), Pulenonderivate aus o-Kresol 163. — Umwandlung eines Dichlor-α,β-pulenenons in ein $\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylol 167.
Auwers (K.), Opt. Verhalten von Cyclohexadienderivaten 168.
Rochussen (F.), Terpene und ätherische Öle 169.
Semmler (F. W.), Elemicin und Isoelemicin 169.
Daufresne u. Flament, Linksdrehender Bestandteil des Estragonöles 169.
Hooper (D.), Öl von Lawsonia alba Lamk 170.
Lüppo-Cramer, Blaues Erythrosinsilber 170.

Bistrzycki (A.) u. v. Siemiradzki (B.), Abspaltung von CO aus sekundären und primären Carbonsäuren 170.
v. Liebig (H.), Benzilsäure 171. — Tritancarbonsäuren 171.
Gabriel (S.), Tautomerie in der Imidazolreihe 171.
Bülow (C.) u. Schaub (F.), 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron 172.
Borsche (W.) u. Bothe (W.), Derivate des Diphenylenoxyds 172.
Blaise (E. E.) u. Maire (M.), Fixierung der aromat. Amine durch die Vinylketone. Alkyl-4-chinoline 173. 174.
Grandmougin (E.) u. Bodmer (E.), Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbb. 175.
Moureu (Ch.) und Valeur (A.), Spartein, Methylsparteine, Isospartein etc. 176. 177. 178.
Kehrmann (F.) u. Brunel (R.), Azoniumverbb. und Azine aus 7-Oxy-β-naphthochinon 178.
Bogert (M. T.) u. Klaber (W.), 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolone aus 4-Nitroacetanthranil 179.
Möllhausen (G.), Eindringen von Albumin in Gelatinegallerten 182.
Cooper (W. F.), Cantab (B. A.) u. Nuttall (W. H.), Agar-Agar 182.

Physiologische Chemie.

Kromer (N.), V. von Saccharose in Rhizoma Valerianae 183.
Heinricher (E.), Samenkeimung und das Licht 183.
Nabokich (A. J.), Ausscheidung von CO_2 aus toten Pflanzenteilen 183.
Meyer (Kurt), Einfluß von Eiweißkörpern etc. auf die Hämolyse 184.
Vandevelde (A. J. J.), Chemische Hämolysine 184.
Mestrezat, Ursprung des Verzuckerungsvermögens des menschl. Speichels 184.
Dewitz (J.), Wasserstoffperoxydzers. Fähigkeit der Schmetterlingspuppen 185.
Baglioni (S.), Wirkungen der Maisernährung. Zein 185.
Fleig (C.), Vergleich der Wirkung von einfachem Salzwasser und von künstl., alle Mineralbestandteile enthaltenden Sera auf das Blut und den Kreislauf 185.
Dominici (H.) u. Faure-Beaulieu, Ablagerung und Aufenthalt des Radiumsulfats in lebenden Geweben 185.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Dunschmann (H.), Nährwert einiger Peptone für verschiedene Mikrobenarten 186.
Trillat (A.) u. Sauton, Entstehen und Verschwinden von Acetaldehyd unter dem Einfluß der alkohol. Hefen 186.
Hilgermann, Lebensfähigkeit pathogener Keime in Kehricht und Müll 186.
Perotti (R.), Dicyandiamidbakterien 186.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Langermann, Autan in der Desinfektionspraxis 187.
Atkins (W. R. G.), Gefrierpunkt der Milch 188.
Gerber (C.), Einw. der SS. auf die Koagulierung der Milch durch die pflanzl. Labfermente 188.
Larsen (A. J.), Fortpflanzung u. Anwendung der Muttersäure 188.
Loock, Renovierte Butter 188.
Hylkema (G. B.), Goudakäse 189.
Kissling (R.), Kaffeinfreier Kaffee 189.
Hoppe (E.), Größenbest. der Fragmente des Kakaopulvers 189.
Farnsteiner (K.), Ameisensäuregehalt des Honigs 189.
Schaffer (F.), Honiganalyse 189.

Medizinische Chemie.

Wolff (W.) u. Martinelli (A.), Nieren- u. Magenkrankheiten 190.
Kóssa (J.), Toxische Gicht 190.
Calmette (A.), Massol (L.) u. Guérin (C.), Aktivierende Eigenschaften gesunder, tuberkulöser oder mit Tuberkulin versetzter Tiere auf das Cobragift 190.
Bouchacourt (M.), Radiographie der Lungen und Eingeweide von Föten u. totgeborenen Kindern 190.
Ménard (M.), Diagnostizierung des Todes durch Radiographie der inneren Organe 190.
Van Rijn (W.), Einfluß von Glas u. Spuren organischer Stoffe auf Sublimatlsgg. 191.

Mineralogische und geologische Chemie.

Duparc (L.) u. Pearce (F.), Optische Konstanten von Mineralien 191.
Paschen (F.), Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot 191.
Termier (P.), Schwerspat im plastischen Ton von Suresnes 191.
Cornu (F.), Künstl. Magnesitsteine 191.
Quensel (P. D.), Gegenseitiges Verhältnis zwischen Quarz und Tridymit 192.
Bücking (H.), V. von Herderit 192.
Tschernik (G.), Parisit und Malakon 192. — Magnetit, Knopit und Polimignit 193. — Monazitsand aus Nordamerika 193. — Äschynit 193.
Lespineux (G.), Witheritmine von Settlingstone 194.
Marshall (P.), Geologie von Dunedin 194.
Dienert (F.), Fehlerquellen bei den Fluoresceinverss. 194.
Mengel (O.), Temp. der Mineralwässer der Ostpyrenäen 194.

Analytische Chemie.

Elborne (W.) u. Warren (C. M.), V. von Cu in Filtrierpapier 194.
Ross (R.) u. Leather (J. P.), App. für Gasanalyse 195.
Wendler (O.), Verdünnungsapp. für Rahm zwecks Untersuchung in den Butyrometern zur Milchfettbest. 195.

Digitized by Google

Leemann (H.), Stickstoffbest. 195.
Henriet (H.) u. Bonyssy (M.), Volumetr., gleichseitige Best. der CO_2 u. der anderen SS. der Luft 196.
Van Schermbeek (A. J.), Best. der Acidität von Böden 196.
Mooers (C. A.) u. Hampton (H. H.), Abscheidung von Ton bei der Humusbest. 196.
Linder (E.), Metanilgelb: seine Verwendung als selectiver Indicator 197.
Baubigny (H.), Best. der Halogene in den organ. Chlorbromverbb. 197. — Trennung von Silberchlorid und -jodid 200.
Caron (H.) und Raquet (D.), Analyse der Phosphate etc. 197.
Sanger (Ch. R.) u. Black (O. F.), Best. von As nach Gutzeit 197.
Parr (S. W.), Natriumperoxyd bei quantitativen Prozessen 198.
Calhane (D. F.), Relatives Oxydationsvermögen des Natriumperoxyds und Anwendung bei der qualitativen Analyse 198.
Spencer (J. F.) u. Le Pla (M.), Trennung des Tl vom Ag 198.
Johnson (C. M.), Best. vom C in Stahl etc. 199.
Grossmann (H.) u. Heilborn (W.), Gleichzeitiger Nachweis von Ni und Co 199.
Woudstra (H. W.), Genauigkeit colorimetrischer Bleibestst. 199.
Holzmann (S.), Bleibest. in Blei-Zinn-Legierungen 200.
Jamieson (G. S.), Levy (L. H.) u. Wells (H. L.), Volumetr. Best. von Cu 200.
Bourion (F.), Best. der Wolframsäure 201.
Warynski u. Mdivani, Stannometr. Best. der Alkalivanadate 202.
Holde (D.) u. Winterfeld (G.), Nachweis kleiner Mengen Bzl. in Spiritus 202.
Utz (F.), Best. des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Rk. bei der Honigunters. 202.
Van West (E.), Johannisbeersaft 202.
Löffler u. Uhlenhuth, Forensische Unters. von Menschen- und Tierblut 203.
Wassermann (A.) u. Schütze (A.), Forensische Unters. von Menschen- und Tierblut 203.
Schulz u. Marx, Forensische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut 204.
Neisser (M.) und Sachs (H.), Forensische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut 204.
Fahrion (W.), Analyse u. Chemie der Fette 204.
Bengen (F.), Best. des Wassergehaltes der Butter 204.
Hanuš (J.) u. Štekl (L.), Äthylesterzahl zum Nachweis des Cocosfettes 204.
Bennett (C. T.), Pfirsichkernöl 205.
Kissling (R.), Best. des E. des Handelsparaffins 205.
Frank-Kamenetzky (A.), Refraktometrische Kognakanalyse 205.
Macadie (W.), Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn 206.
Kippenberger (C.), Alkaloidbestimmungsmethoden 206.
Marcusson (J.) u. Eickmann (R.), Best. von Mineralöl in Terpentinöl und Harzessens 206.

Technische Chemie.

Jorissen (W. P.), Konservieren von Dampfkesseln durch Ausgasen 207.
Wigersma (B.), Konservieren von Dampfkesseln 207.
Bitter (H.) u. Gottschlich (E.), Anwendung chemischer Fällungsmittel bei der Sandfiltration 207.
Petersen (H.), Teilung der Gloverfunktion 207.
Morgan (G. T.), Natriumnitrit 207.
Cushman (A. S.) und Hubbard (P.), Extraktion von Kali aus Feldspatgesteinen 208.
Eyer (Ph.), Emailleglasuren 208.
Mohr (O.), Gärungsgewerbe 208.
Lewkowitsch (J.), Umwandlung von Ölsäure in Kerzenmaterial 208.
Kurbatow (W.), Abhängigkeit der Färbung von der Temp. 208.
Bertelsmann (W.), Brennstoffe 209.

Patente.

Kalle & Co., o-Nitrobenzaldehyd u. o-Nitrobenzaldoxim 209*. — Phenylthioglykol-o-carbonsäure 209*. — Verb. von der Zus. des Nitrosobenzylalkohols. Anthranil 210*. — Rote Farbstoffe 215*.
Ullmann (F.), Aromat. Polynitrohalogenverbb. 210*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Phenylthioglykol-o-carbonsäure 210*. — Reduktion von Farbstoffen der Indigoreihe 210*.
Mewes (R.), Kühlverfahren, bezw. Gasverflüssigungsverfahren 211*.
Grönwall (E. A. A.), Lindblad (A. R.) u. Stålhane (O.), Entfernung von P etc. aus Stahl oder Eisen in elektrischen Kontaktöfen 211*.
Maszenez (O.), Schmiedbares Fe aus Roheisen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalt 212*.
Jungner (E. W.), Galvanisches Element 212*.
Ricks (A.), Wirksame M. für elektrische Bleisammler 213*.
Basler Chemische Fabrik, Gelber Farbstoff der Pyrazolonreihe 213*.
Nuth (G.), Hold (H.) und Ruegg (H.), Monoazofarbstoffe 213*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Monoazofarbstoffe für Wolle 213.* — Sekundäre Disazofarbstoffe 214*.
Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Blaue chromierbare Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe 214*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Monochlormonobromindigo 215*.

Bibliographie 216.

Digitized by Google

Namenregister.

Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy 214.
Atkins, W. R. G. 188.
Auwers, K. 163. 167. 168.
v. Baeyer, O. 136.
Baglioni, S. 185.
Barvíř, H. L. 149.
Basler Chem. Fabrik 213.
Baubigny, H. 137. 197. 200.
Baum, F. 162.
Becker, W. 146.
Behn, U. 138.
Bengen, F. 204.
Bennett, C. T. 205.
Benrath, A. 132.
Bertelsmann, W. 209.
Bertheim, A. 155.
Bistrzycki, A. 170.
Bitter, H. 207.
Black, O. F. 197.
Blaise, E. E. 173. 174.
Bloch, L. 133.
Bodmer, E. 175.
Bogert, M. T. 179.
Bonyssy, M. 196.
Borsche, W. 172.
Bothe, W. 172.
Bouchacourt, M. 190.
Bourion, F. 201.
de Broglie, M. 134.
Brunel, R. 178.
Bücking, H. 192.
Bülow, C. 161. 172.
Burton, W. 139.
Caille, E. 153.
Calhane, D. F. 198.
Calmette, A. 190.
Cantab, B. A. 182.
Caron, H. 197.
Charron, F. 131.
Cohen, J. B. 153.
Cooper, W. F. 182.
Cornu, F. 191.
Cross, W. E. 153.
Cushman, A. S. 208.
Cuthbertson, C. 138. 148.
Dagostino, N. 133.
Dasfresne 169.
Delépine, M. 151.
Dewitz, J. 185.
Diels, O. 160.
Dienert, F. 194.
Divers, E. 138.
Dominici, H. 185.
Duane, W. 135.
Ducelliez, F. 150.
Dunschmann, H. 186.
Duparc, L. 191.
Eickmann, R. 206.
Elborne, W. 194.
Engler, P. 125.
Eyer, Ph. 208.
Fahrion, W. 204.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 213. 214.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 210.
Farnsteiner, K. 189.
Faure-Beaulieu 185.
Filchner, H. 161.
Flament 169.
Flaschner, O. 138.
Fleig, C. 185.
Foerster, F. 134.
Formhals, R. 139. 140.
Fox, J. J. 156.
Fraenkel, W. 143.
Frank-Kamenetsky, A. 205.
Gabriel, S. 171.
Gargam de Moncets, A. 135.
Gebhard, N. L. 126.
Gerber, C. 188.
Gesellschaft für chem. Industrie in Basel 215.
Goldschmidt, R. 146.
Goldstein, J. 157.
Gottschlich, E. 207.
Goulding, E. 159. 169.
Grandmougin, E. 175.
Grönwall, E. A. A. 211.
Grossmann, H. 199.
Grüneisen, E. 140.
Guérin, C. 190.
Gumlich, E. 146.
Hackspill, L. 142.
Hampton, H. H. 196.
Hanuš, J. 204.
Heilborn, W. 199.
Heinricher, E. 183.
Henri, V. 133.
Henriet, H. 196.
Herz, W. 148.
Hessenland, M. 163. 167.
Hewitt, J. T. 156.
Hilgermann 186.
Hoeller, V. 143.
Hoering, P. 161. 162.
Hold, H. 213.
Holde, D. 202.
Holzmann, S. 200.
Hooper, D. 170.
Hooton, W. M. 146.
Hoppe, E. 189.
Hubbard, P. 208.
Hylkema, G. B. 189.
Ipatiew, W. 147.
Jamieson, G. S. 200.
Johnson, C. M. 199.
Jorissen, W. P. 207.
Jungner, E. W. 212.
Kalle & Co. 209. 210 215.
Kehrmann, F. 178.
Kippenberger, C. 206.
Kissling, R. 189. 205.
Klaber, W. 179.
Kliegl, A. 158.
Kolb, A. 139. 140.
Kolbe, G. 125.
Kósa, J. 190.
Kromer, N. 183.
Küspert, F. 136.
Kuhn, F. 148.
Kurbatow, W. 208.
Lamplough, F. E. E. 181.
Langermann 187.
Larsen, A. J. 188.
Leather, J. P. 195.
Leemann, H. 195.
Le Pla, M. 198.
Lespieau, R. 151.
Lespineux, G. 194.
Levy, L. H. 200.
Lewis, G. N. 132.
Lewkowitsch, J. 208.
v. Liebig, H. 171.
Lindblad, A. R. 211.
Linder, E. 197.
Löffler 202.
Loock 188.
Lühring, H. 146.
Lüppo-Cramer 170.
Maas, J. 149.
Macadie, W. 206.
Maire, M. 173. 174.
Marcusson, J. 206.
Marshall, P. 194.
Martinelli, A. 190.
Marx 204.
Maszenez, O. 212.
Massol, L. 190.
Matignon, C. 136.
Mdivani 202.
Ménard, M. 190.
Mengel, O. 194.
Mestrezat 184.
Metcalfe, E. P. 138. 148.
Mewes, R. 211.
Meyer, K. 184.
Möllhausen, G. 182.
Mohr, O. 208.
Mooers, C. A. 196.
Morgan, G. T. 207.
Moureu, Ch. 176. 177. 178.
Nabokich, A. J. 183.
Nádai, G. 153.
Neisser, M. 204.
Nuth, G. 213.
Nuttall, W. H. 182.
Parr, S. W. 198.
Paschen, F. 191.
Pearce, F. 191.
Pelly, R. G. 159. 169.
Perotti, R. 186.
Perrier, G. 153.
Petersen, H. 207.
Pfeiffer, P. 143.
Pillow, A. 160.
Pohl, F. 151.
Pollak, J. 157.
Popovici, J. 157.
Prade 145.
Quensel, P. D. 192.
Raquet, D. 197.
Reverdin, F. 159.
Ricks, A. 213.
Rochussen, F. 169.
Ross, R. 195.
Rothmund, V. 138.
Ruer, R. 133.
Ruegg, H. 213.
Ruff, O. 141.
Sachs, H. 204.
Sand, J. 149.
Sanger, Ch. R. 197.
Sauton 186.
Schaffer, F. 189.
Schaub, F. 172.
Schlett, W. 150.
Schütze, A. 203.
Schulz 204.
Schumann, Th. 143.
Semmler, F. W. 169.
Senderens, J. B. 150.
v. Siemiradzki, B. 170.
Spencer, J. F. 198.
Stålhane, O. 211.
Stark, J. 130. 136. 137.
Steinkopf, W. 125.
Štekl, L. 204.
Stern 145.
Steubing, W. 137.
Stokes, H. N. 149.
Studer, J. S. 126.
Tangl, K. 140.
Termier, P. 191.
Thwing, Ch. B. 126.
Trillat, A. 186.
Trivelli, A. P. H. 135.
Tschernik, G. 192. 193.
Uhlenhuth 202.
Ulffers, F. 140.
Ullmann, F. 153. 210.
Utz, F. 202.
Valeur, A. 176. 177. 178.
Vandevelde, A. J. J. 184.
Van Rijn, W. 191.
Van Schermbeek, A. J. 196.
Van West, E. 202.
Warren, C. M. 194.
Warynski 202.
Wassermann, A. 203.
von Weimarn, P. 126. 130.
Weinland, R. F. 143.
Wells, H. L. 200.
Wendler, O. 195.
Wigerama, B. 207.
Wilson, H. A. 134.
Winterfeld, G. 202.
von Wolff, F. 139.
Wolff, W. 190.
Wood, W. R. 135.
Woudstra, H. W. 199.
Zedner, J. 141.

Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

25. Juni 1908.

8k. V. 7078. **Natronlaugen**, Verfahren zum Reinigen und Klären der durch den Mercerisationsprozeß verunreinigten — durch Behandlung mit Kalk. Otto Venter, Chemnitz. 28/8. 1907.

8n. F. 23563. **Chromlacke oder Beizenfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von — auf der Faser. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann i. Els. 23/5. 1907.

12n. Sch. 28592. **Kobalt, Nickel und Mangan**, Verfahren zur Abscheidung von — aus Rohlaugen unter gleichzeitiger Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel. Dr. Gustav Schreiber, Gerstungen. 28/9. 1907.

16. Sch. 29826. **Düngemittel**, Verfahren zur Herstellung eines nicht wasseranziehenden —. Dr. Gustav Schreiber, Gerstungen, u. Max Rathke, Berka a. Werra. 21/1. 1908.

21b. W. 25610. **Elektroden** für Akkumulatoren. Dr. Friedrich Warschauer, Berlin. 20/4. 1906.

21f. N. 6749. **Quecksilber- und Metalldampflampen**, Anordnung zur Verbesserung der Lichtfarbe und Lichtstärke von — durch Verwertung der ultravioletten Strahlen mittels luminiszierender Stoffe. Otto Vogel, Wilmersdorf b. Berlin. 14/9. 1906.

21g. S. 24814. **Wasser**, Verfahren zur Gewinnung von an Emanation reichem —. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin. 21/6. 1907.

21h. G. 22929. **Elektrischer Induktionsofen**. Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad u. Otto Stalhane, Ludvika, Schweden. 21/4. 1906.

21h G. 24295. **Elektrischer Ofen**. Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad u. Otto Stalhane, Ludvika, Schweden. 1/2. 1907.

22c. F. 23616. **Galiocyanine**, Verfahren zur Darstellung sulfonierter —. Farbwerke vorm. L. Durand Huguenin & Co., Hüningen i. E. 4/6. 1907.

22e. F. 24350. **Thioindigoreihe**, Verfahren zur Herstellung von Halogenierungsprodukten aus stickstoffhaltigen Substitutionsprodukten der —; Zus. z. Anm. F. 23002. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/10. 1907.

22e. G. 25545. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung roter —; Zus. z. Pat. 191097. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 21/9. 1907.

22e. K. 24560. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 24/4. 1907.

22g. L. 24387. **Farben**. Verfahren zur Herstellung von gegen Rost schützenden — und Verfahren zu ihrer Anwendung. Erik Liebreich, Berlin. 10/5. 1907.

23b. G. 24988. **Petroleum oder Benzin**, Verfahren zur Reinigung von — durch Spiritus. Hermann Guttmann, Frankfurt a. M. 17/5. 1907.

26d. O. 5415. **Teer**, Verfahren zur Abscheidung des — aus heißen Destillationsgasen mit Teer, teerigem Gaswasser oder beiden. Dr. C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a. d. Ruhr. 1/11. 1906.

30h. R. 24987. **Natriumperborat**, Verfahren zum Haltbarmachen von —. Georg Raabe, Hamburg. 21/8. 1907.

53d. U. 3288. **Kaffeïn**, Verfahren zum Extrahieren des — aus Kaffeebohnen und sonstigen kaffeïnhaltigen Rohstoffen. E. Utescher, Hamburg. 9/11. 1907.

29. Juni 1908.

12o. G. 26844. **Fluoren**, Verfahren zur Gewinnung von — aus fluorenhaltigen Materialien durch Überführung in eine von unveränderten Kohlenwasserstoffen abtrennbare Alkaliverbindung. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. 10/2. 1908.

12q. F. 22164. **Alkylthiosalicylsäuren**, Verfahren zur Darstellung von — und deren Alkylester. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22/8. 1906.

12q. F. 22828. **Alkylthiosalicylsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/1. 1907.

Klasse:

21b. B. 47867. **Element**, Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität mittels eines aus Kupfer und Kohle in bromhaltiger Schwefelsäure bestehenden —. Lucien Basset, Epinay, Frankr. 27/3. 1906

29b. D. 18141. **Kunstseidefabrikation**, Vorrichtung zur gesonderten Wiedergewinnung der in der — verwendeten flüchtigen Lösungsmittel. Hend Diamanti u. Charles Lambert, Paris. 2/3. 1907.

40a. H. 38400. **Erze**, Verfahren und Vorrichtung zum Rösten sulfidischer — mittels Preßluft. Herbert Haas, San Francisco, V. St. A. 31/7. 1906.

48a. L. 25838. **Eisen und Stahl**, Verfahren zur rostsicheren Plattierung von —. Langbein-Pfanhauser Werke, Akt.-Ges., Leipzig-Sellerhausen. 21/12. 1907.

78c. B. 42188. **Cellulose**, Verfahren zum Nitrieren von —. Graf Gaston Chandon de Briailles, Paris. 9/2. 1906.

89d. G. 25850. **Abläufe**, Verfahren zum Verkochen von — auf Füllmasse. August Gräntzdörffer, Magdeburg. 18/11. 1907.

89i. L. 10017. **Milchzuckerlösung**, Verfahren zur Gewinnung von reiner — oder von reiner Milchsäure aus unreinen Lösungen. John Augustus Just, Syracuse, V. St. A. 19/6. 1907.

2. Juli 1908.

6d. H. 41582. **Flüssigkeiten**, Vorrichtung zum Veredeln von —, insbesondere alkoholischen Getränken mittels Elektrizität und Sauerstoff. Handels- und Industrie-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 31/8. 1907.

12i. S. 23487. **Stickstoffoxyde**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Flammenbogens. Fritz Spitzer, Essen, Ruhr. 12/10. 1906.

12k. C. 16041. **Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle**, Verfahren zur Herstellung von — durch Überleiten von Stickstoff über die entsprechenden Carbide bei erhöhter Temperatur. Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 10/9. 1907.

12k. E. 13161. **Schwefelsaures Ammonium**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Edgar Erlenbach, Zabrze, O.-S. 10/1. 1908.

12o. K. 31268. **Celluloseester**, Verfahren zur Darstellung von — aus Cellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 30/1. 1906.

12o. V. 7840. **Allophansäureesantaloiester**, Verfahren zur Herstellung von —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 30/8. 1907.

12p. H. 41808. **Kotarnin**, Verfahren zur Darstellung von cholsaurem —. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel. 28/9. 1907.

21b. E. 13152. **Sammler, Elektrischer** — mit alkalischem Elektrolyten und Nickelsauerstoff-Verbindungen als wirksame Masse enthaltender positiver Polelektrode. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 7/1. 1908.

21b. R. 24963. **Sammler, Elektrischer** —, bei welchem die Platten verschiedener Polarität nebeneinander liegend angeordnet sind. Anton Henkel, Eugen Spieth u. Adolf Rothschild, Frankfurt a. M. 17/8. 1907.

26d. St. 11902. **Brenngase**, Verfahren zum Reinigen von — für den Betrieb von Gasmotoren. Steinwerke Biesenthal Hermann Claasen & Merck, Biesenthal i. M. 1/8. 1907.

28a. W. 28666. **Leder**, Verfahren zur Herstellung von — aus sogen. Goldschlägerhäutchen. E. Weilbier, Hannover. 1/11. 1907.

34l. N. 9275. **Feuergefährliche Flüssigkeiten**, Behälter für —. The Non-Explosive Safety Naphtha Container Co., New York. 31/8. 1907.

40a. V. 6819. **Zink und Blei**, Verfahren zur Gewinnung des — aus schwefelzinkreichem Bleiglanz u. dgl. Emile Vuigner, Paris. 27/10. 1906

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 2. 15. Juli.

Apparate.

Paul Engler, *Neuer Gasbrenner.* Es wird ein *Brenner* beschrieben, bei welchem durch einfache Drehung des gleichzeitig als Hahn dienenden Gasausströmungsrohres ohne besondere Luftregulierung blaue Heizflamme, weiße Leuchtflamme und die dazwischen liegenden Übergänge bis zur Mikroflamme erzielt werden können. Über die Einzelheiten vgl. das Original. — Der Brenner ist zu beziehen von ROB. MUENCKE, Berlin NW. (Chem.-Ztg. **32**. 519. 27/5.) BLOCH.

Gustav Kolbe, *Vorlage für die Vakuumdestillation.* Für die Vakuumdest. sind App. zu vermeiden, bei welchen Vorstoß u. Vorlage durch einen Hahn voneinander abgesperrt werden. Der Vf. verwendet statt des Hahnes ein LOTHAR MEYERsches Stöpselventil (vergl. Fig. 1) mit festem Glasstab statt Glasrohr u. eine veränderte Saugstutzenanordnung, bei welcher keine Spuren des Destillats mit hochgerissen werden. Um Druckschwankungen möglichst zu vermeiden, wird die Vorlage mit einer zweiten Luftpumpe vorevakuiert, wobei der Schlauch an das Schwanzende des Hahnes angeschlossen wird und durch die unter dem Kork der Vorlage befindliche seitliche Öffnung (Luftloch) die Luft absaugt. Der Hahn dient auch zum Einlassen der Luft beim Auswechseln der Vorlage. — Zum *luftdichten Abschluß von Korken* in Vakuumapp. verwendet der Vf. Kappen aus Patentgummi, welche vor dem Aufstecken der Korke auf die Rohrenden übergeschoben werden. — Der App. wird in besonders vorteilhafter Form von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach angefertigt. (Chem.-Ztg. **32**. 487. 16/5.) BLOCH.

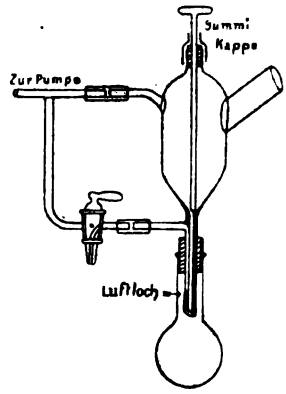


Fig. 1.

Wilhelm Steinkopf, *Über Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raume.* Der Vf. berichtet über Verss., durch Herabsetzen des Druckes die Temperatur des Wasserdampfes zu erniedrigen. Diese Art des Arbeitens dürfte vielfach mit Erfolg anzuwenden sein bei Körpern, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, aber von Wasserdampf höherer Temperatur angegriffen werden, oder zur Trennung an und für sich beständiger, flüchtiger Verbb. von nicht flüchtigen, durch h. W. zersetzbaren Substanzen. — In einem mit Dampfableitungsrohr und Siedecapillare versehenen Rundkolben befindet sich das durch ein Ölbad erhitzte W. (mit etwas Zn und verd. H_2SO_4). Der Rundkolben ist mit dem Destillationskolben verbunden, in welchem die zu destillierende Substanz mit etwas W. überschichtet ist. — Auf diese Weise destilliert, ging z. B. Toluol unter 27 mm Druck bei 27,5°, Anilin unter

Digitized by Google

20 mm bei 23°, Nitrobenzol unter 19 mm bei 22,5° über. Von durch W. zersetzlichen Substanzen ging z. B. *Benzoylchlorid* unter 16—17 mm Druck bei 21° in einer Ausbeute von 40% über. (Chem.-Ztg. **32**. 517. 27/5. Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Norman Leslie Gebhard, *Ein einfaches Manometer für Vakuumdestillationen.* Das Manometer besteht aus dem Rohr eines Heberbarometers, bei dem die beiden Schenkel nicht durch die gewöhnliche einfache Biegung, sondern durch eine doppelte Spiralwindung miteinander verbunden sind. In der Mitte der Spirale ist ein kurzes, nach oben gerichtetes Rohr angebracht, in dem eventuell zurücksteigende Luft abgefangen wird, ohne daß die Genauigkeit der Ablesungen dadurch gestört wird. Durch Neigen des Rohres wird die Luft wieder in den offenen Schenkel gebracht. Im Original ist der App. abgebildet. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 51. 28/2.) FRANZ.

J. S. Studer, *Eine Vorrichtung zur Erleichterung des Gebrauches Hempelscher Pipetten.* Die Vorrichtung besteht aus einer auf einem festen Fuß drehbaren horizontalen Scheibe, auf welcher 5 Rahmen in Radialstellung stehen, in welchen die Pipetten eingehängt sind. Nach Lösung einer Arretierung können die Rahmen in Pendelbewegungen gebracht werden, womit ein notwendiges Schütteln der Pipetten ermöglicht ist. Bei einer Analyse bleibt die Gasbürette feststehen, da die Pipetten durch Rotation der Scheibe in richtiger Reihenfolge an ihr vorbeigeführt werden. Die erste Pipette ist mit Alkalilauge, die zweite mit Bromwasser oder rauchender Schwefelsäure, die dritte mit der alkal. Pyrogallussäurelsg., die vierte mit der ammoniakal. Kupferchlorürlsg. gefüllt; die fünfte ist die Explosionspipette. Im Original ist der App. abgebildet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 483. 30/5. [8/4.*] Liverpool.) FRANZ.

Charles Burton Thwing, *Ein neues Strahlungspyrometer.* Der Vf. beschreibt ein Pyrometer, das auf der Messung der Wärme durch ein Thermoelement beruht, auf das die zu messende Wärmeenergie durch Anwendung eines konischen Spiegels innerhalb einer völlig geschwärzten Röhre so vereinigt wird, daß außerhalb eines bestimmten Winkels kommende Wärmestrahlen die Lötstelle nicht erreichen können. Das Pyrometer ist für den Gebrauch durch Arbeiter eingerichtet. Aus der Arbeit interessiert hier am meisten, daß die Strahlungsintensität geschmolzenen Eisens 0,28 und die geschmolzenen Kupfers nur 0,14 von der des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur nach der Unters. des Vfs. ist. (Journ. Franklin Inst. **165**. 363—70. Mai. [19/2.].) MEUSSER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, *Zur Lehre von den Zuständen der Materie.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 76. 175. 218; C. **1907**. II. 1293; **1908**. I. 199. 1442.) Einleitung. Nach Vf. ist den individuellen kleinsten Massen der Materie Vektorialität (d. h. Kräfte, deren Spannung von der Richtung im Raum abhängig ist) oder mit andern Worten Krystallnatur zuzuschreiben, existieren weder absolut amorphe, noch absolut homogene Systeme, sind die in Frage kommenden Gleichgewichte kinetischer Natur. Der innere Zustand der Materie ist abhängig von der mittleren Geschwindigkeit der progressiven Bewegung der individuellen krystallinischen Massen des Stoffes, sowie von dem Spannungsgrade der vektorialen Kräfte der letzteren u. äußert sich in den bekannten drei Hauptformarten. Bei bestimmten Temperatur- u. Druckbedingungen kann der Übergang aus einer Formart in die

Digitized by Google

andere fast ohne bemerkbare Energie- und Volumenänderung allmählich vor sich gehen, wenn die eine über dem Übergangspunkt liegende Formart bereits in der anderen vorhanden ist.

Auf Grund dieser Ansichten wird der Mechanismus des Krystallisationsprozesses in Lgg. entwickelt. Vf. diskutiert dabei die Abhängigkeit der Löslichkeit eines krystallinischen Stoffes von den Dimensionen der Krystalle. Partikel, die in der Lsg. nur vorübergehend existieren, nennt Vf. „nicht konstante feste Phasen", vorübergehend auftretende Partikel, die beim Zusammentreffen sich miteinander vereinigen, „elementare krystallinische Massen", den kleinsten Krystall, welcher die Übersättigung der am stärksten übersättigten Lsg. noch aufhebt, „krystallinischen Urkeim. Vom Standpunkt des Phasengesetzes kann man von einer Löslichkeit der vorübergehend auftretenden Kryställchen nicht reden; man ist nur berechtigt zu sagen, daß bei gegebener Konzentration in gegebenem Volumen pro Zeiteinheit durchschnittlich eine bestimmte Anzahl elementarer krystallinischer Massen von bestimmten Dimensionen entsteht oder verschwindet. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Durchschnittsgröße der in der Lsg. befindlichen elementaren krystallinischen Massen von der Konzentration der Lsg. darstellt, steigt mit der Größe dieser Massen, während die Kurve, welche die Löslichkeitsänderung eines beständigen Krystalls in ihrer Abhängigkeit von der Korngröße darstellt, mit steigender Größe der Kryställchen sinkt, bis die Dimensionen der Kryställchen keinen Einfluß auf die Löslichkeit mehr ausüben. Die höchste Konzentration einer echten Lsg. ist die Sättigungskonzentration in bezug auf den Urkeim. Je leichter ein Stoff sich löst, desto größer ist der Urkeim. In wenig übersättigten Lgg. wird dieser Urkeim die Übersättigung nicht aufheben u. nur vorübergehend existieren.

Für swl. Stoffe (Löslichkeit kleiner als 10^{-4}—10^{-7} g auf 100 g Lösungsmittel) gelten folgende Regeln: 1. Die Fähigkeit zur freiwilligen Ausscheidung der beständigen festen Phase ist um so größer, je bedeutender der Grad der relativen Übersättigung ist. — 2. Die Zahl der Punkte, an denen bei der freiwilligen Entstehung der beständigen festen Phase die Krystallisation beginnt, ist um so größer, je bedeutender der Übersättigungsgrad ist. — 3. Je kleiner die Löslichkeit des Stoffes, oder, was dasselbe ist, je kleiner die primären Krystallkeime sind, um so verschwindend kleiner sind bei derselben relativen Übersättigung die einzelnen Kryställchen, welche die beständige feste Phase bilden. — Aus diesen Regeln lassen sich zwei für das Studium der Natur kolloidaler Gebilde wichtige Folgerungen ableiten: 1. Wenn man wechselseitige Zersetzungs- oder Additionsrkk. bei solchen Konzentrationen ausführt, bei denen die Zahl der Krystallisationspunkte klein ist, u. bei großen Volumen dies durch langsames Zusammengießen der Lsgg. bewirkt, so würden die dabei entstehenden individuellen und elementaren krystallinischen Massen für die anfangs gebildeten Kryställchen als Nahrung dienen. Auf diese Weise könnte man auch bei den am schwersten l. Stoffen sichtbare Krystalle ausbilden. — 2. Wenn man die Wechselzers. oder Addition bei solchen Konzentrationen ausführt, bei denen die Zahl der Krystallisationspunkte groß ist und die Rk. durch gleichzeitiges Zusammengießen gegebener Volumina (je kleiner um so besser) schnell ausführt, so kann jeder Stoff, den langsamen Krystallisationsbedingungen ausgesetzt, in Form von verschwindend kleinen Krystallen, mit anderen Worten in Form von beständigen „Solen" erhalten werden.

Die B. der Gallerten und gallertartigen Ndd. erfolgt bei Konzentrationen die viel größer sind als die Sättigungskonzentration in bezug auf den krystallinischen Urkeim. Die Vergrößerung der Konzentration der reagierenden Lsgg. spielt hierbei dieselbe Rolle wie das Zermahlen der Krystalle, bei welchen man schließlich zu einem „festen Nebel" gelangt.

Digitized by Google

Die größere Löslichkeit etc. der kleinen Krystalle und Tröpfchen wird durch kinetische Vorgänge in der Lsg. bedingt. Es lassen sich einige experimentell prüfbare Folgerungen ziehen: 1. die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit (d. h. das Wachsen der größeren Krystalle auf Kosten der kleineren) ein u. desselben Stoffes wächst mit steigender Temperatur sehr schnell. — 2. Die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit ist um so kleiner, je kleiner die bei dem beweglichen Gleichgewicht freiwerdende Energiemenge, d. h. je kleiner die latente Wärme der Verdampfung u. der Krystallisation ist. — 3. Bei annähernd gleichen Bedingungen steht die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit mit dem Dampfdruck u. der Löslichkeit im geraden, mit der Schmelztemperatur im umgekehrten Verhältnis; d. h. je größer die Löslichkeit u. der Dampfdruck, u. je niedriger der F. ist, um so größer ist die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit — Die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit ist ferner in hohem Maße von der Gleichmäßigkeit der Körner, von der Entfernung zwischen den Krystallen, von der Größe der individuellen Massen u. von der Zähigkeit des Mediums abhängig.

Die Übersättigung ist eine allgemeine Eigenschaft sämtlicher Stoffe. Bei den ll. Stoffen werden große Übersättigungen nur deshalb nicht beobachtet, weil sie durch die Inhomogenität der Systeme leicht gestört werden, u. weil die Geschwindigkeit, mit der die Übersättigung aufgehoben wird, größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit.

Als einzig zuverlässiges Kriterium für die Krystallisationsfähigkeit kann nur die Größe der Kraft der vektorialen Verkettung dienen und nicht die Leichtigkeit der Gewinnung großer Krystalle; denn das letztere hängt vollständig von der Geschwindigkeit des Krystallisationsprozesses ab. Als Maß für die Größe der vektorialen Kräfte kann vorläufig der F. dienen. Danach müssen die typischen irreversiblen anorganischen Kolloide (z. B. Sulfide, Metalloxyde) als typische krystallinische Stoffe angesehen werden. Vom rein kinetischen Standpunkt aus besteht zwischen den Solen u. den eigentlichen Lsgg. kein Unterschied. Vom Standpunkt der Phasenlehre aber unterscheiden sich die eigentlichen Lsgg. von den Solen qualitativ sehr wesentlich insofern, als die Sole sich durch das langsame Erscheinen der festen Phase in gewöhnlicher Form (d. h. als krystallinischer Nd.) charakterisieren.

Vf. zieht weiterhin folgende theoretische Schlüsse, welche er auch an mehr als 150 verschiedenen Stoffen bestätigen konnte: 1. Für die Darst. der Gallerte eines beliebigen Körpers ist es unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer äußerst geringen Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. in konz. Lsgg. zu bewirken. — 2. Für die Darst. eines beständigen Soles eines beliebigen Körpers ist unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer äußerst geringen Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. schnell an verd. Lsgg. zu bewirken. — 3. Für die Darst. deutlicher Krystalle eines beliebigen swl. Körpers ist es unbedingt nötig, aber auch zureichend, ihn den Bedingungen einer leichten Löslichkeit auszusetzen u. die Rk. seiner B. nicht zu schnell auszuführen. — 4. Die komplizierte chemische Zus. der Körper erleichtert in großem Maße die B. von Solen u. Gallerten, zerstört aber nicht vollständig ihre Fähigkeit, deutliche Krystalle zu bilden. — Die Zähigkeit des Mediums, die Anwesenheit fremder Stoffe erleichtert die B. von Solen u. Gallerten, jedoch nur dann, wenn die Löslichkeit durch diese nicht gesteigert wird.

Die Struktur der Gallerten, der gallertartigen Ndd. und auch der größeren unter dem Ultramikroskop in Solen sichtbaren Partikelchen muß der Struktur eines Schwammes am nächsten kommen, denn alle diese kolloidalen Gebilde sind Aggregate aus unregelmäßig gelegenen feinsten Krystallen. Eine kolloide Natur, ein besonderer kolloider Zustand, der in der Natur der Stoffe liegen soll, existiert nicht real.

Digitized by Google

Das Kolloid ist nichts anderes als der krystallinische Stoff in äußerst fein verteiltem Zustand. Von einer gewissen Größe der progressiv wachsenden, für jeden Körper bestimmten Geschwindigkeit der B. der festen oder fl. Phase an wächst die Zahl der Kondensationszentren, und verkleinert sich die Größe der die feste oder fl. Phase bildenden Krystalle oder Tropfen progressiv. Ihre geringste Größe ist die, bei welcher unter gegebenen Bedingungen ihnen die Möglichkeit, sich unmittelbar und selbständig zu begegnen und in nahe Berührung zu kommen, vollkommen entzogen ist infolge Verringerung der Länge der Wege ihrer fortschreitenden Bewegungen. Der wesentliche aber nur quantitative (fl. Krystalle) Unterschied zwischen Tropfen und Krystallen besteht in der Fähigkeit der ersteren, bei unmittelbarer Berührung in große überzugehen, und zwar bei allen Größen der Tropfen, während bei den Krystallen nur die verschwindend kleinen diese Fähigkeit haben.

Bezüglich der Systematik der „dispersen Systeme“ (Kolloide) stimmt Vf. der von W. OSTWALD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; C. 1907. II. 120) gegebenen bei; jedoch glaubt er, ungesättigte Lsgg. von Stoffen wie Glutin, δ-Galaktan u. a. nicht als Emulsionen, sondern als echte Lsgg. hochmolekularer Stoffe, die h. gesättigten, beim Abkühlen auf Zimmertemperatur infolge zu geringer Konzentration noch nicht erstarrten Lsgg. als Suspensionen bezeichnen zu müssen.

Alle existierenden festen Systeme können in bezug auf die Größe der sie bildenden Krystalle in vier Gruppen eingeteilt werden: überultramikrokrystallinische (Gläser und manche Gallerten), ultramikrokrystallinische (manche Gallerten, gallertartige und flockenartige Ndd.), mikrokrystallinische (hierher gehören auch manche sogenannte amorphe flockenartige Ndd.), makrokrystallinische Systeme.

Die optimalen Entstehungsbedingungen der Sole können durch folgende Mittel erzielt werden: 1. Mittels der Bildungsrk. des fraglichen Stoffes aus Solen und eigentlichen Lsgg. — 2. Durch Rkk. zwischen komplizierten Verbb. — 3. Jedes Salz der S., die mit dem Metall des Sols eine swl. Verb. liefert, gibt (cf. LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide, S. 46—51) das Sol dieser swl. Verb.

Die glasartigen Systeme entstehen nach Vf. nicht, wie TAMMANN meint, weil die Zahl der krystallinischen Keime gleich Null ist, sondern weil die zahlreichen Krystalle, die das Glas bilden, sehr klein und zusammengedrückt sind.

Erster Teil: Enthält hauptsächlich makroskopische Unterss. und eine experimentelle Darlegung der Bedingungen für die B. der gallertartigen Ndd. und Gallerten. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das umfangreiche Original verwiesen werden, welches seinerseits ein Auszug aus einer Reihe von Monographien ist, die später im Verlage THEODOR STEINKOPFF, Dresden, unter dem gemeinsamen Titel: „Die Materie und ihre Zustände“, erscheinen sollen. Vf. bespricht zunächst eingehend den Einfluß der Konzentration auf die Form und Struktur der Ndd., besonders der Gallerten, welche bei der Doppelumsetzung:

$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = Mn(CNS)_2 + BaSO_4$$

entstehen, ferner die Ursachen der Zers. dieser Gallerten in andere Niederschlagsformen und den osmotischen Druck in großselligen Gallerten unter Beigabe zahlreicher Mikro- und Ultramikrophotographien. Die Form des Nd. ist deutlich von zwei Faktoren abhängig: L, Löslichkeit des Stoffes in der Volumeneinheit der Fl., und P, Menge des Stoffes, die sich in der Zeiteinheit in der Volumeneinheit ausscheidet (Bildungsgeschwindigkeit der festen Phase). Für ein und denselben Stoff ändert sich die Form des Nd. von deutlich krystallinisch bis zur typischen Gallerte mit dem Wachsen von P. Bei annähernd konstantem L ist die Form des Nd. der Gallerte am ähnlichsten, je größer P. Für verschiedene Körper wird bei ein und derselben Konzentration der reagierenden Lsgg. die Form des Nd. bei demjenigen der Gallerte am nächsten stehen, für welchen P den größten, L den kleinsten

Digitized by Google

Wert besitzt. Weitere Faktoren, die die Form des Nd. beeinflussen, sind die Zähigkeit, komplizierte chemische Zus., Reaktionswärme, Nebenkrystallisation. Bei der B. ein und desselben Körpers mittels verschiedener aufeinander reagierender Lagg. ist der Nd. gallertartig bei der kleinsten Konzentration desjenigen Paares reagierender Lsgg., bei welchem sich durch ihr Zusammentreten die zäheste Fl. bildet.

Weiter bespricht Vf. die Bildungsbedingungen deutlicher Krystalle bei sogenannten kolloiden Stoffen, namentlich bei $Al(OH)_3$. Von derjenigen Konzentration der reagierenden Lagg. an, bei welcher die Menge des sich bildenden Körpers seine Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur nur wenig (für $BaSO_4$ 5—6 mal) übertrifft, ist bei allmählicher Steigerung der Konzentration anfangs eine Vergrößerung der Krystalle bis einem Maximum zu beobachten; dann findet eine progressive Verkleinerung bis zur Entstehung von feinen, flockenartigen Ndd. statt. Je größer L ist, um so größer ist auch das Konzentrationsgebiet der reagierenden Lagg., bei welchen sich noch bemerkbare Krystalle bilden. In der künstlichen Vergrößerung von L liegt eine allgemeine Methode zur Herst. von Krystallen gallertartiger Körper. Vf. hofft, daß die analytische Chemie durch die Anwendung derselben von dem Filtrieren und Auswaschen gallertartiger Ndd. vollständig befreit werden kann.

Sämtliche in irgend einem Lösungsmittel swl. Stoffe lassen sich im Sinne des Einflusses von P auf die Niederschlagsform in eine Reihe mit abnehmendem L ordnen. Das Verhältnis (1) $P/L = N$ nennt Vf. „Niederschlagsformkoeffizient“. Eine genaue Best. von P und L ist zurzeit nicht möglich. Bezeichnet man die Gesamtmenge des bei der Rk. entstehenden Stoffes mit S, so hat man (3) $N = (S - L)/L$ oder bei Vernachlässigung von L im Zähler (wenn S groß und L klein) (4) $N = S/L$.

Endlich wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration besprochen. Bei progressiv zunehmender Konzentration nähert sich der Charakter der Rkk. zwischen kons. Lsgg. dem von Rkk. zwischen Suspensionen, wie sich auch theoretisch aus der Betrachtung des Einflusses von Konzentration und Temperatur auf den chemischen Widerstand entnehmen läßt. Bei Doppelumsetzungen zwischen äußerst kons. Lsgg. komplizierter Körper mit B. swl. Stoffe wird die Rk. äußerst langsam verlaufen. Gleiches muß auch für die Rk. zwischen sehr kons. Lsgg. in homogenen Medien gelten. Das Gesetz von GULDBERG und WAAGE ist daher richtiger $V = K C_1 C_2/\alpha_1 \alpha_2$ zu schreiben; α_1 und α_2 stellen den Aggregationsgrad der individuellen krystallinischen Massen dar und sind nicht konstante Größen, da die Dimensionen (der Aggregationsgrad) und die Zahl der temporären Krystalle mit der Konzentration wechseln. Es läßt sich so eine Brücke schlagen zwischen der Kinetik in homogenen Medien und der in heterogenen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 199—208. Januar. 230—37. Februar. 275—84. März. 301—7. April. 326—35. Mai. Supplementheft II. 52—61. März.)

GROSCHUFF.

P. von Weimarn, *Der krystallinische Zustand als innere Eigenschaft der Materie.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. Phys. Teil. 51—65. — C. **1908**. I. 1442.)

V. ZAWIDZKI.

J. Stark, *Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis.* Die Grundzahlen und Grundlagen der Elektronenlehre werden zusammengestellt. Die Struktur der Oberfläche eines *Atoms* kann durch eine räumliche Anordnung von positiven und negativen elektrischen Ladungen dargestellt werden. Das negative Elektron hat einen sehr kleinen Durchmesser (1×10^{-13} cm), das positive (aus negativen Elektronen aufgebaut) einen verhältnismäßig viel größeren. An der Oberfläche eines Atoms liegen ausgedehnte positiv geladene Sphären, dazwischen negative Valenz-

Digitized by Google

elektronen. Das Atom ist mit einem komplizierten Netz von elektrischen Kraftlinien umsponnen. Die Verschiebung oder gar Loslösung eines Valenzelektrons erheischt Arbeit. Neben diesen elektrischen Kräften ist die Gravitationskraft verschwindend und scheinen die in Frage kommenden magnetischen Kräfte klein zu sein. Die Kräfte, welche zwei Atome binden, sind rein elektrischer Natur. Die bei chemischen Rkk. auftretenden Wärmetönungen sind elektrischen Ursprungs. Die chemischen Rkk. sind im allgemeinen von Volumenveränderungen begleitet, u. zwar entspricht einer exothermen Rk. meist eine Volumenkontraktion. Der Inhalt von Physikal. Ztschr. **9**. 85; C. **1908**. I. 919. wird teilweise rekapituliert. Die mehrfache Sättigung, die entsteht, wenn von dem Valenzelektron eines Atoms Kraftlinien nach den positiven Sphären mehrerer Atome verlaufen, ist ziemlich instabil. Der Fall mehrfacher Sättigungen liegt in den *„Molekularverbindungen"* vor. Die Kräfte, welche die krystallinische Struktur bedingen, sind von derselben Natur wie die, welches ein chemisches Molekül aufbauen. Auch die Erscheinungen der *„Spannung"* und der *„sterischen Behinderung"* lassen sich nach dem Prinzip des Vfs. erklären. Es ist danach leicht verständlich, warum offene Ketten überwiegend additive, ringförmige Verbb. überwiegend konstitutive Eigenschaften haben. Die Arbeit beim Loslösen eines Valenzelektrons vom Atom (Dissoziationswärme) ist von KOENIGSBERGER auch bei der metallischen Leitung berücksichtigt worden. Die Lockerung der Valenzelektronen begünstigt die elektrische Dissoziation. Organische Körper mit Doppelbindungen werden leichter ein Leitvermögen erhalten als gesättigte Verbb. Da der einatomige Hg-Dampf isoliert, das fl. Hg aber leitet, ist es möglich, daß im fl. Hg mehratomige Molekeln mit gelockerten Valenzelektronen vorkommen. Mit der kleineren Verbrennungswärme des *Diamants* gegenüber dem amorphen Kohlenstoff steht sein mangelndes Leitvermögen in Übereinstimmung.

Da die Bandenspektra der gesättigten Elektronen oberhalb 0,5 μ liegen, darf man aus dem Auftreten eines Bandenspektrums unterhalb 0,5 μ auf das Vorkommen gelockerter Valenzelektronen schließen. Das *Bandenspektrum* ist für die *Konstitution* einer Verb. charakteristischer, als andere physikalischen Daten. Das Gemeinsame in der Konstitution aller *Chromophor*gruppen ist das Vorhandensein gelockerter Valenzelektronen. Auch der Benzolring ist als Chromophor anzusprechen. Die früheren Unterss. des Vfs. über Fluorescenz werden zusammengefaßt.

Wenn auch die Linienspektra negative Elektronen zu Zentren haben, so können wir sie doch nicht ohne Zertrümmerung des Atoms modifizieren, während wir die Bandenspektra, die uns von der Konstitution der Molekeln Kunde gaben, wie chemische Verbb. schaffen u. ändern können.

Die Spekulationen über die Natur der chemischen Valenz u. die verschiedene Festigkeit ihrer Bindung müssen im Original eingesehen werden. (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**. 124—53. [1/3.] Sep. v. Vf. Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Charron, *Einfluß der umgebenden Luft auf die Reibung zwischen festen Körpern.* Die gleitende Reibung fester Körper aneinander (Messingcylinder gegen Kupferbürste) ist von der Atmosphäre, in der sich die Körper befinden, abhängig und zeigt bei Anwendung gewöhnlicher Luft, getrockneter Luft, mit W., mit Bzl. oder A. beladener Luft Unterschiede, während sich bei Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Äthylen diese Differenzen nicht finden. Bezüglich der Methodik vergl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1013—14. [18/5.*].) LÖB.

Francis Edward Everard Lamplough, *Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase.* Weitere Unterss. bestätigen die früheren Angaben (Proceedings Chem. Soc. **22**. 280; C. **1907**. I. 28), abgesehen

Digitized by Google

von der Zers. des *Ammoniumnitrits*. Die Rk. zwischen Natriumhypochlorit u. *Harnstoff* ist sehr komplexer Natur; die Geschwindigkeit steigt bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. *Nickelcarbonyl* u. *Jod* setzen sich ebenfalls in komplexer Rk. um, selbst wenn einer der beiden reagierenden Stoffe im Überschuß angewendet wird; liegt Nickelcarbonyl in einem großen Überschuß vor, so verläuft die Rk. zunächst stetig, bis sie ohne vorherige Anzeichen plötzlich aufhört. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 29—30. 14/2.) FRANZ.

Alfred Benrath, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Komplexbildung in Lösung*. In einer früheren Arbeit hat Vf. darauf hingewiesen, daß ein Gemisch von Cadmiumchlorid und Kupferchlorid eine geringere Gefrierpunktserniedrigung hervorbringt als die, welche als Summe nach den Wrkgg. der Einzelteile berechnet wurde, während der Kp. in normaler Weise erhöht wird (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 329; C. **1907**. II. 671). Hieraus könnte man schließen, daß die Salze in der Kälte Komplexe bilden, die bei höherer Temperatur zerfallen. Es ist auf Grund von Verss. zweckmäßig, anzunehmen, daß die Lsgg. einheitliche Verbb. sind, aus denen sich unter gewissen Bedingungen die existenzfähigen Phasen abscheiden. Bei Temperaturänderungen handelt es sich nicht um Änderungen des gelösten Stoffes, sondern um solche der Gesamtlsg. Vf. untersucht nun, ob sich die Lsgg. von Salzgemischen bei Temperaturänderungen so verhalten, wie nach der VAN'T HOFFschen Theorie zu erwarten ist. Die Abweichung der gefundenen Siedepunktserhöhung von der aus den Partialerhöhungen berechneten ist nicht nur von der Natur, sondern auch von der Konzentration der Komponenten abhängig. Vf. untersuchte das Verhalten von Chloriden (KCl, $CuCl_2$, $CoCl_2 6aq$, $CdCl_2 6aq$, $HgCl_2$) in NaCl-Lsgg. von verschiedenen Konzentrationen und fand, daß die Siedepunktserhöhung, die eine bestimmte Menge Chlorid hervorruft, mit der Konzentration des NaCl in der Lsg. zu- oder abnimmt. In alkoh. Lsg. bewirken Gemische von Lithiumchlorid mit $HgCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$ außerordentlich kleine Erhöhungen des Kp. Gemische von Nitraten, die sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen, verhalten sich bei Siedetemperaturen normal. In einer Lsg. eines Gemisches von $CdCl_2$ mit Alkalichlorid erhöht sich der Kp. bei wenig Alkalichlorid und viel $CdCl_2$ normal, umgekehrt treten sehr kleine Siedepunktserhöhungen ein, und zwar so, als ob nur reines W. vorhanden ist.

Vf. faßt das Resultat seiner Arbeit dahin zusammen, daß Gemische von Salzen, die in fester Form Komplexe bilden, und die den Gefrierpunkt ihrer Lsgg. so beeinflussen, als sei nicht das Salzgemisch, sondern das komplexe Salz aufgelöst, auf den Siedepunkt einen verhältnismäßig geringen Einfluß ausüben. Diese Tatsache könnte etwa als Verringerung der Komplexbildung in Lsg. angesprochen werden. In schwach dissoziierenden Lösungsmitteln wie A. reagieren viele Salzgemische, als seien die Bestandteile zu Komplexen zusammengetreten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 257—64. 25/5. [21/3.] Königsberg i. Pr. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Gilbert Newton Lewis, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen und die Gesetze vollkommener Lösungen*. Bekanntlich gelten die VAN'T HOFFschen Gesetze nur für unendlich verd. Lsgg. Den in konzentrierteren Lsgg. auftretenden Abweichungen hat man bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Zur genauen Messung des osmotischen Druckes dienen nicht nur die direkten Methoden, die durch MORSE und FRAZER (Amer. Chem Journ. **38**. 175; C. **1907**. II. 1237 und frühere Arbeiten) beträchtlich vervollkommnet sind, sondern man kann ihn auch aus der leichter zu beobachtenden Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckserniedrigung etc. berechnen. Der Vf. entwickelt auf thermodynamischem Wege die hierzu notwendigen Formeln. In verd., aber nicht unendlich verd. Lsgg. erweist sich der

Digitized by Google

osmotische Druck nicht proportional der Volumenkonzentration, wohl aber der Konzentration bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels (MORSE u. FRAZER). Ist das Gesetz in der veränderten Form streng richtig, so gilt dies nicht vom sogen. RAOULTschen Gesetz, das die Gleichheit der relativen Dampfdruckerniedrigung u. des Molverhältnisses fordert. Vf. schlägt vor, diejenigen Lsgg. als *vollkommene Lösungen* zu bezeichnen, in denen ein etwas modifiziertes RAOULTsches Gesetz gilt, nämlich die Gleichung $p = p_0 N$. p ist der Dampfdruck der Lsg., p_0 der des reinen Lösungsmittels, und N ist die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, dividiert durch die Anzahl der insgesamt vorhandenen Molekeln. Es wird gezeigt, daß dieses Gesetz nicht nur für die Verss. von MORSE u. FRAZER, sondern z. B. auch für die Dampfdruckbestimmungen nach ZAWIDZKI recht genau gilt. (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005.) Auch im Massenwirkungsgesetz ist dann die Konzentration durch den Molenbruch zu ersetzen. Ist der osmotische Druck bei einer einzigen Temperatur bekannt, so kann er mittels der HELMHOLTZschen Formel aus der Verdünnungswärme für alle Temperaturen berechnet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 668—83. Mai. [2/3.] Boston.) SACKUR.

Victor Henri, *Kinematographische Untersuchung der Brownschen Bewegung.* Die kinematographische Aufnahme einer *Kautschukemulsion* zeigt für die einzelnen Körner sehr komplizierte Wege. Dieser Weg ist von Korn zu Korn verschieden und für jedes, selbst bei großer Nachbarschaft der Teilchen, von dem des anderen unabhängig. Die mittlere Verschiebung in $^1/_{30}$ Sekunde ist aber für alle nahezu gleich und beträgt im Mittel 0,62 μ. Bezüglich einiger noch nicht abgeschlossener theoretischer Erwägungen vergl. Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1024 bis 1026. [18/5.*].) LÖB.

Nicola Dagostino, *Widerstandsänderungen von Metallen im magnetischen Felde.* Der Vf. prüft zunächst das Verhalten von *Eisen* u. *Nickel* im Magnetfeld, weil sich in der Literatur über beide Metalle widersprechende Angaben finden. Er arbeitet mit Feldern von 100—6500 Gauß. Bei transversaler Magnetisierung findet der Vf. von vornherein Widerstandsabnahme, während GRUNMACH u. WEIDERT (Cf. Physikal. Ztschr. **7**. 729; C. **1907**. I. 605.) anfänglich Zunahme fanden. Die Widerstandsabnahme wird beim Ni mit steigender Feldstärke fast konstant, während sie der Feldstärke anfangs etwa proportional ist. Von anderen Metallen oder Legierungen verhalten sich wie das Fe u. Ni Invar, Manganin, Pt, Argentan, während Bi, Cd, Au, Zn, Mg u. Pd eine Widerstandszunahme zeigen. Drähte aus Cu, Ag u. Al zeigen keine Widerstandsänderung. Nach welchen Gesetzen diese Widerstandsänderungen erfolgen, u. von welchen anderen Größen sie abhängen, läßt sich nicht übersehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 531—39. 26/4. Neapel. Phys. Inst. der kgl. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

L. Bloch, *Über die Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten.* Bezogen auf die feste Elektrode erhielt Vf. folgende Resultate. Oxydiertes Zn gegen destilliertes W. + 1 Volt, gegen $^1/_1$-n. H_2SO_4, $^1/_1$-n. HCl + 1,2 Volt. Bei Verdünnung der SS. erfolgt Abnahme der Potentialdifferenz. Für alkal. Lsgg. ist sie kleiner, als für W., für dieses viel kleiner, als für SS. Salze verhalten sich fast wie W. Bei allen Kombinationen war das Vorzeichen der Differenz im gleichen Sinne. Bereits sehr kleine Mengen SS. und Alkalien beeinflussen die Größe der Potentialdifferenz stark in der geschilderten Weise. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1017—18. [18/5.*].) LÖB.

Rudolf Ruer, *Über die Passivität des Platins.* Der Vf. hat früher die An-

Digitized by Google

nahme vertreten (Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 235; C. **1903**. I. 917), daß die Passivität des Platins in Schwefelsäure durch die B. einer sauerstoffreichen, gut leitenden Oxydschicht verursacht wird, und beschreibt nun eine Anzahl Verss., die diese Theorie wahrscheinlich machen. Elektrolysiert man eine Pt-Anode in nicht zu konzentrierter Schwefelsäure mit großer Stromdichte, so entsteht nach mehreren Stunden ein hellgelber bis gelbbrauner Überzug, der sich in reiner Schwefelsäure nicht, wohl aber bei Ggw. von Reduktionsmitteln (Ferrosulfat, SO_2) auflöst. Die Lsg. erhält dann deutliche Mengen von Pt. Da dieser Überzug auch in Gefäßen von Quarz und bei Verwendung ganz reiner Reagenzien entsteht, so kann er nichts anderes als eine Platin-Sauerstoffverb. sein. In konz. Schwefelsäure wird er nicht beobachtet, doch gibt ein in dieser anodisch polarisiertes Pt-Blech nach dem Behandeln mit Reduktionsmitteln ebenfalls Pt ab. Da die Stromstärke während der Erzeugung des Überzuges konstant bleibt, so kann dieser keinen merklichen Widerstand besitzen. Sein Potential ist dasselbe, wie das einer mit Sauerstoff überladenen Pt-Elektrode. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 309—14. 5/6. [23/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) SACKUR.

H. A. Wilson, *Die Wirkung von Wasserstoff auf die Entladung von negativer Elektrizität an heißem Platin.* Der Vf. hat früher festgestellt (Proc. Royal Soc. London **72**. 272; C. **1903**. II. 1158), daß die Ggw. von Wasserstoff die Entladung von negativer Elektrizität an heißem Pt stark begünstigt. Die früheren Verss. waren mit neuen Pt-Drähten angestellt worden, die sich nur kurze Zeit in der Wasserstoffatmosphäre befanden. Bei längerer Einw. treten Störungen auf, die nunmehr Gegenstand der Unters. geworden sind. Offenbar tritt der Wasserstoff in die Oberflächenschicht des Platins ein, zunächst in Form einer festen Lsg., allmählich jedoch als stabile Verbindung mit sehr geringem Dissoziationsdruck. Die im Pt vorhandenen Wasserstoffatome sind positiv geladen und verändern dadurch die Ladung der an der Oberfläche haftenden Doppelschicht.

Die quantitative Berechnung der Verss. zeigt, daß jedes Pt-Atom mit 8 freien Elektronen verbunden ist, und daß demnach das Pt als 8wertiges Element gelten muß. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 379—82. 25/5. [3/2.*] Kings College. London.) SACKUR.

F. Foerster, *Die Vorgänge im Eisennickelsuperoxydsammler. 2. Das Verhalten des Elektrolyten.* Da am chemischen Vorgange des alkalischen Sammlers das Alkali des Elektrolyten keinen Anteil nimmt, so müßte seine EMK. von der Konzentration unabhängig sein u. während der Entladung konstant bleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall, da eine Bindung von Wasser seitens der aktiven Masse während der Entladung stattfindet. Dies wurde durch Best. des spezifischen Gewichtes u. der Normalität der Lsg. bewiesen. Umgekehrt tritt während der Ladung eine Wasserabgabe ein, doch sind die Vorgänge, wie alle Adsorptionserscheinungen, nicht streng reversibel. Die bei der Entladung gebundenen Wassermengen schwanken zwischen 1 u. 2 Mol. W. für 96540 Coul. Die Wasseraufnahme und -abgabe findet an der positiven Elektrode statt. Die EMK. des Eisennickelsuperoxydsammlers nimmt der Theorie entsprechend ab, wenn die Konzentration des Elektrolyten während der Entladung wächst. Die Potentialdifferenz zweier verschieden konzentrierter gegeneinander geschalteter Akkumulatoren ist ungefähr ebenso groß, wie sich bei reversibler Arbeit aus den Dampfdrucken der Lsgg. mit Hilfe der Zahlen von WÜLLNER berechnen läßt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 285—92. 22/5. [19/4.] Dresden Lab. f. Elektrochemie u. phys. Chem., techn. Hochschule.) SACKUR.

M. de Broglie, *Über die ultramikroskopische Prüfung geladener Kerne in Sus-*

Digitized by Google

pensionen bei Gasen. Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 624; C. **1908**. I. 1600) beschriebene BROWNsche Bewegung des Metallstaubs bei Funkenentladung läßt sich ultramikroskopisch beobachten, die Beweglichkeit mikrometrisch messen, die Wrkg. der Diffusion und der Schwere prüfen, die Menge der geladenen Kerne zählen. Resultate sind noch nicht angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1010—11. [18/5.*].) LÖB.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.* Vf. diskutiert eingehend die Erscheinungen, die unter dem Namen der *Solarisation* zusammengefaßt werden. Von der eigentlichen Solarisation muß man die Polarisation unterscheiden. Die erstere besteht in dem Verlust der Entwicklungsfähigkeit bei verlängerter Belichtung, die letztere in der Erzeugung eines Positivs an Stelle eines Negativs. Die Einzelheiten der Abhandlung bieten im wesentlichen photographisches Interesse; es wird mehrfach auf die Bedeutung des Ergebnisses hingewiesen, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platte an der Oberfläche eine andere ist als im Innern der Schicht (vgl. Ann. der Physik [4] **23**. 199; C. **1907**. I. 1090). (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 197—216. Mai.) SACKUR.

A. Gargam de Moncetz, *Über eine photographische Wirkung des infraroten Lichtes.* Photographische Platten, die durch Wrkg. der X-Strahlen verschleiert sind, erfahren eine Vertiefung des Schleiers bei Nachbelichtung mit rotem Licht (λ 920 bis λ 1350). Vor λ 800 ist kein Einfluß zu bemerken. Von λ 800 bis λ 920 findet eine Zerstörung des Schleiers statt. Nur die durch X-Strahlen hervorgerufenen Schleier zeigen dieses Verhalten, während gewöhnlich oder nicht belichtete Platten eine Vertiefung des Schleiers nicht aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1022—23. [18/5.*].) LÖB.

William Duane, *Der Gang der α-Strahlen.* Durch die Unterss. von BRAGG und KLEMAN und RUTHERFORD ist bewiesen worden, daß die ionisierende, phosphorescenzerregende und photographische Wrkg. der α-Strahlen gleichzeitig und plötzlich aufhört, wenn die α-Strahlen eine gewisse Strecke zurückgelegt haben. Der Vf. untersucht die Frage, ob auch die Fähigkeit, *Sekundärstrahlen zu erzeugen, eine positive Ladung zu erteilen und ihre kinetische Energie in Wärme umzuwandeln,* an die gleiche Reichweite geknüpft ist. Zur Unters. diente eine kleine Messingkammer, die mit einem sehr dünnen Glimmerblättchen verschlossen und einer isoliert eingeführten Elektrode versehen war. Als Strahlenquelle diente ein Radiumpräparat, das durch Auflösen und Eindampfen deemaniert wurde und in beliebiger Entfernung vor das Glimmerfenster der Kammer gebracht werden konnte. Beträgt die Entfernung mehr als 2 cm, so erzeugt das Ra im Innern der Kammer keinen Ionisationsstrom und vermag auch keine merkliche positive Ladung durch das Fenster hindurch zu transportieren. Ebensowenig kann dann eine merkliche Sekundärstrahlung im Innern der Kammer beobachtet werden. Zum Nachweis der letzteren diente eine Kombination eines elektrischen und magnetischen Feldes bei gleichzeitiger Evakuierung der Kammer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 958—60. [11/5.*] 1088—90. [25/5.*] Lab. von Frau CURIE.) SACKUR.

R. W. Wood, *Eine Bemerkung über die photographische Aufnahme sehr schwacher Spektren und Nebel.* Man hat vorgeschlagen, Platten, auf denen schwach leuchtende oder belichtete Gegenstände aufgenommen werden sollen, durch vorherige Exposition gegen ein sehr schwaches Licht leicht anzuschleiern. Der Vf. benutzt diese Methode bei der Aufnahme der Resonanzspektra des Na-Dampfes (Philos. Magazine

Digitized by Google

[6] **15**. 581; C. **1908**. I. 2010) mit gutem Erfolg; er belichtet die Platte (vor oder nach Aufnahme des Spektrums) mit einer kleinen Gasflamme, deren gelbe Spitze nur 3—4 mm hoch ist, in 2 m Entfernung ca. 4 Sekunden lang. Durch dies Verf. wird die Expositionszeit für das Spektrum auf etwa die Hälfte reduziert. Die Wrkg. des Verf. zeigt ein abgebildeter Ausschnitt aus einem Spektrum mit Bande u. Linie. (Physikal. Ztschr. **9**. 355—56. 1/6. [29/3.].) W. A. ROTH-Greifswald.

O. v. Baeyer, *Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern.* Die aus früheren Beobachtungen an einigen Hg-Linien im schwachen Feld abgeleiteten Werte von $\frac{e}{m}$ ergaben für die verschiedenen Linien individuelle Werte; weder die ZEEMANsche, noch die VOIGTsche Theorie galt streng. Der Vf. arbeitet mit der trabantenlosen Hg-Linie 491 $\mu\mu$ nach der Methode von LUMMER und GEHRCKE. Eine planparallele Platte, für welche $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 660\,000$ ist, wird benutzt. Die aus den Messungen mit verschiedenen Feldstärken abgeleiteten Werte von $\frac{e}{m}$ stimmen untereinander gut (1,93—1,95 $\times 10^7$) überein. Die Aufspaltungen der Linie nach beiden Seiten sind innerhalb der Messungsfehler gleich; die VOIGTsche Asymmetrie ist nicht zu konstatieren. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 357—65. 30/5. [März.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Über eine Explosion, hervorgerufen durch ein ganz gebräuchliches Reagens.* Vf. berichtet über eine Explosion einer *ammoniakalischen Silberoxydlösung*, die nach 24stündigem Stehen sich unter heftiger Detonation in dem Augenblick zers., als das Glas, in dem sie sich befand, angefaßt wurde. Wahrscheinlich hatte sich Knallsilber gebildet, welches infolge teilweiser Verdunstung der Fl. z. T. an der Glaswandung eingetrocknet war. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 618—19. 5/6.) DÜSTERBEHN.

F. Küspert, *Chemische Unterrichtsversuche: 1. Reduktion des Calciumcarbonats. 2. Glühen des Kalkspats.* Vf. verwendet ein inniges Gemenge von 5 g Kalkspat und 4 g Magnesium zur Reduktion des ersteren; beim Entzünden des Gemenges bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher amorphe Kohle enthält. Durch Glühen gelingt es, kleine Kalkspatrhomboeder unter Beibehaltung der Form und sogar Scharfbleiben der Kanten von ihrer CO_2 zu befreien, so daß es möglich ist, durch Ablöschen dieser als Pseudomorphosen auffaßbaren Ätzkalkrhomboeder die bedeutende Hydratationswärme zu demonstrieren. (Ztschr. f. physik. u. chem. Unterricht **19**. 166—67; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 178—79. 23/5. Ref. SOMMERFELDT.) ETZOLD.

Anorganische Chemie.

J. Stark, *Über die Spektra des Sauerstoffs. (Dopplereffekt bei Kanalstrahlen.)* Nach PASCHEN ist der Dopplereffekt bei Kanalstrahlen an den Funkenlinien des Gases leicht zu beobachten, an den Serienlinien nicht, im Gegensatz zu der Ansicht des Verfassers (Ann. der Physik [4] **23**. 261; C. **1907**. II. 513), daß alle Serienlinien positive Atomionen zu Trägern haben und daher in den Kanalstrahlen den Dopplereffekt zeigen müssen. Wo der Dopplereffekt bisher an Serienlinien des Sauerstoffs beobachtet ist (SIEGL), lagen Verunreinigungen des Gases vor; dem Beobachter ist es aber nach langer Exposition mit einem licht-

Digitized by Google

starken Spektrographen gelungen, an drei Serienlinien den Dopplereffekt zu finden, wenn auch nur qualitativ. Die Anordnung der Versuche hat nur physikalisches Interesse. Die Träger der Funkenlinien des Sauerstoffs müssen dem Dopplereffekt nach positive Atomionen sein, die mehr als einwertig sind, d. h. Sauerstoffatome, die mehr als ein negatives Elektron verloren haben. Der komplizierte Bau des Sauerstoffspektrums wird eingehend diskutiert. Bei Verwendung von Al-Elektroden erhält der Verfasser den Dopplereffekt auch an Al-Linien. Die Atomionen des Elektrodenmetalles beteiligen sich also an der B. von Kanalstrahlen. Der Vf. faßt einen Teil der modernen spektralanalytischen Forschungen dahin zusammen, daß die Träger der *Linienspektra* der chemischen Elemente ihre positiven Atomionen sind; ein Atom desselben chemischen Elements kann durch Abdissoziieren von einem negativen Elektron oder von mehreren positive Atomionen von verschiedener Wertigkeit bilden. Dasselbe positive Atomion kann vielleicht Duplet- und Tripletserien emittieren. Da auch die chemisch valenzlosen A und He Elektronen abgeben können, sind die Stufen der elektrischen Dissoziation, die für das Spektrum in Frage kommen, nicht auf die Zahl der chemisch sich betätigenden Valenzen zu beschränken. In der Chemie betätigen sich nur die an der Oberfläche der Atome liegenden Valenzelektronen, die Wrkg. der Kanal- u. Kathodenstrahlen geht tiefer. Die neutralen Atome vieler Elemente besitzen im sichtbaren Spektralgebiet keine Linien, ob das für alle Elemente gilt, müssen weitere Unterss. erweisen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 554—77. 4/6. [21/5.*] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.)

J. **Stark** und W. **Steubing**, *Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff.* Nach STARK nimmt das Verhältnis der Intensität einer Linie zu der einer weniger brechbaren Linie derselben Serie mit wachsender Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zu, nach PASCHEN ist die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ohne Einfluß auf die spektrale Intensitätsverteilung. Alsdann muß letzteres auch vom Kathodenfall unabhängig sein. Letzteres ist nun nach den Messungen der Vff. an den 3 ersten Serienlinien des Wasserstoffs nicht der Fall. Das Verhältnis der Intensitäten nimmt mit wachsender kinetischer Energie der Kanalstrahlen um so rascher zu, je kleiner das Verhältnis der Wellenlängen ist. Ferner ergibt sich, daß bewegte Atomionen (Kanalstrahlen) unterhalb eines bestimmten Minimums von kinetischer Energie eine Serienlinie nicht in merkbarer Intensität emittieren können. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 578 bis 585. 4/6. [21/5.*] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. **Baubigny**, *Beitrag zur Kenntnis der durch Bromsäure und Jodsäure bewirkten Oxydationserscheinungen.* In den Lehrbüchern findet sich die Angabe, daß das AgBr in ammoniakalischer Lsg. durch Jodsäure bei 100° oxydiert und unter gleichzeitiger B. von AgJ in Ammoniumbromat verwandelt wird. Das AgCl müßte demnach, wenn auch erst bei entsprechend höherer Temperatur, in analoger Weise Ammoniumchlorat u. AgJ bilden. Ein eingehendes Studium dieser Rk. ergab, daß die Umwandlung des AgBr u. AgCl in AgJ durch eine ganz andere Rk. bewirkt wird, daß diese Umwandlung bei beiden Silberverbb. bei derselben und zwar bei einer wesentlich über 100° liegenden Temperatur erfolgt u. daß sich hierbei weder Bromsäure, noch Chlorsäure bildet. Die Umwandlung des AgBr u. AgCl in AgJ tritt erst bei ca. 200° ein u. zwar wird lediglich das Ammoniak durch die Jodsäure im Sinne der Gleichung: $NH_4JO_3 + 2NH_3 = NH_4J + 3H_2O + 2N$ oxydiert u. darauf das AgBr, bezw. AgCl durch das Jodammonium in das swl. AgJ umgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1097—1100. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

C. Cuthbertson und **E. Parr Metcalfe**, *Über die Brechungsexponenten von gasförmigem Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd.* Es wurden für Natriumlicht die folgenden Brechungsexponenten gefunden: NO = 1,0002939; SO_2 = 1,0006609; SO_3 = 1,000737. — Die Verss. wurden bei verschiedenen Drucken ausgeführt und ergaben die Unabhängigkeit des Brechungsexponenten vom Druck. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 406—10. 25/5. [20/2.*] Physik. Lab. University College, London.) SACKUR.

Edward Divers, *Zersetzung der untersalpetrigen Säure.* Zu der Unters. von RÂY u. GAÑGULI (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1866; C. **1908**. I. 330) bemerkt Vf., daß die unvollständige Zers. von Silber- und Mercurohyponitrit durch H_2SO_4 durch die geringe Löslichkeit der entstehenden Sulfate hinreichend erklärlich ist. Da untersalpetrige Säure nur in Salpetersäure, Stickstoff und W. zerfällt, während Silber- und Mercurohyponitrit außerdem noch viel Stickoxyd und etwas salpetrige S. oder Stickstoffdioxyd entstehen lassen, so muß die B. dieser letzteren Prodd. auf die oxydierende Wrkg. der wenig beständigen Metalloxyde zurückgeführt werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 16—17. 25/1.) FRANZ.

V. Rothmund u. **O. Flaschner**, *Über die Elektroreduktion des Hydroxylamins.* TAFEL u. HAHL (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 375; Chem.-Ztg. **32**. 135; C. **1908**. I. 597 u. 794) haben den Zweck der Arbeit FLASCHNERS (Monatshefte f. Chemie **28**. 209; C. **1907**. I. 1527) verkannt. Dieser wollte nicht TAFELS Unters. nachprüfen, sondern den Einfluß des Kathodenmaterials und der Spannung näher untersuchen. Die Vff. haben auch TAFEL nicht den Vorwurf ungenauer Arbeit machen wollen. Daß die Verhältnisse dadurch einfacher werden, daß man die Salpetersäure statt in W., wo sie dissoziiert, in konz. H_2SO_4 oder HCl löst, können die Vff. nicht zugeben, da es sich weder bei der Reduktion der HNO_3, noch des Nitrobenzols um reine Ionenabscheidung handelte. TAFELS Erklärungsweise, daß die Verschiedenheit der Erscheinungen an derselben Kupferkathode je nach dem Gehalte der Kathodengrenzschicht an S. ihren Grund hat, daß das freie Hydroxylamin, nicht aber das Ion an einer Kupferkathode angegriffen wird, mag seinen eigenen Verss. Genüge leisten, die B. von NH_3 in den Verss. FLASCHNERS wird dadurch nicht erklärt. Bei den TAFELschen Verss. ist nämlich die Molkonzentration des freien Hydroxylamins ca. 5 mal größer als in der von FLASCHNER verwendeten, also nach der TAFELschen Annahme der letzteren die Gelegenheit für eine Reduktion geringer. Über die Möglichkeit einer Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden besteht völlige Übereinstimmung zwischen TAFEL und den Vff. und Meinungsverschiedenheiten hauptsächlich über die Zweckmäßigkeit der Versuchsanordnung. Für die der Vff., bei der insbesondere eine Rührvorrichtung benutzt und die Spannung gemessen wurde, spricht die Beobachtung der Reduzierbarkeit des Hydroxylamins an Kupferkathoden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 183—88. 25/5. [12/4.] Prag. Physik.-chem. Inst. der K. K. Deutschen Univ.) MEUSSER.

U. Behn, *Über die polymorphen Umwandlungen von Ammoniumnitrat.* *Ammoniumnitrat* tritt in fünf verschiedenen Modifikationen auf, von denen zwei tetragonal und möglicherweise identisch sind. Diese beiden Formen sind nach älteren Angaben zwischen +126 und +83° und unterhalb —16° beständig. Zur genaueren Unters. ihrer Identität oder Verschiedenheit hat der Vf. 3 Methoden benutzt, die dilatometrische, eine thermische u. die krystallographische. Bei der ersteren wurde das Salz in einem mit Terpentin gefüllten Dilatometer erhitzt. Der untere Umwandlungspunkt ergab sich zu —18°; die Volumina der beiden tetragonalen Formen bei verschiedenen Temperaturen liegen nahezu auf einer geraden Linie, doch ist

Digitized by Google

eine sichere Entscheidung über ihre Identität nicht möglich. Ebensowenig ergab die calorimetrische Methode, bei der die spezifische Wärme der einzelnen Formen ebenfalls in einem mit Terpentin gefüllten Calorimeter bestimmt wurde, eine Entscheidung. Zwischen —15 u. +15° ergab sich die spez. Wärme zu 0,395, zwischen —79 u. —20° zu 0,352 zwischen —190 u. —20° zu 0,274. Eine thermodynamische Betrachtung ergibt, daß, falls die beiden tetragonalen Formen identisch sind, die mittlere spezifische Wärme zwischen —18 u. +83° beträchtlich höher sein muß als bei diesen beiden Temperaturen, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint.

Die mikroskopische Unters. konnte keine Verschiedenheit der beiden tetragonalen Formen feststellen; ebenso schlug der Vers. fehl, eine selektive Färbung mittels organischer Farbstoffe zu erzielen. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 444—57. 25/5. 1908. [27/6.* 1907.] Physik. Inst. University of Manchester.) SACKUR.

W. Burton, *Der Brechungsindex und die Dispersion von Licht in Argon und Helium.* Brechungsindex u. Dispersion wurden in Argon und Helium mittels eines JAMINschen Interferometers bestimmt. Die Resultate sind:

$$\text{für Argon } n = 1{,}0002792 + \frac{1{,}6 \cdot 10^{-14}}{\lambda^2},$$

$$\text{für Helium } n = 1{,}00003478 + \frac{7{,}6 \cdot 10^{-16}}{\lambda^2}.$$

Der Wert für Helium ist bei weitem niedriger als bei irgend einem anderen bekannten Gase. (Proc. Royal. Soc. London **80**. Serie A. 390—405. 25/5. [30/1.*].) SACKUR.

F. von Wolff, *Notiz über das Krystallsystem des „Hittorfschen Phosphors"*. Als Krystallsystem des doppeltbrechenden roten Phosphors ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit das monokline, zu demselben Resultat gelangte MÖLLER in seiner Inaug.-Dissertation (Jena 1908), der zudem den negativen Charakter der Doppelbrechung feststellte (vgl. dazu STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 250. 764; C. **1908**. I. 794. 1366). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 296—97. 15/5. Danzig-Langfuhr.) ETZOLD.

A. Kolb und **R. Formhals**, *Über die Einwirkung von Kaliumjodid und Salzsäure auf Antimonsäure.* Die Vff. versuchten, die Antimonsäure nach Zusatz von KJ und HCl durch Messung des ausgeschiedenen J durch $Na_2S_2O_3$ direkt zu titrieren, sie studierten zunächst die Rk. zwischen Sb_2O_5 und KJ in Ggw. von konz. HCl. Bei dieser Arbeit konnten sie Abweichungen, wie sie YOUTZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 37. 337; C. **1903**. II. 1393) beobachtete, nicht bemerken. Die Vff. verwendeten Kaliumpyroantimoniat (3,5 g im l) als Ausgangsstoff. Der Einfluß der HCl (D. 1,124) auf die Rk. ist mit 20 ccm erschöpft, da dann die nach der Rk.:

$$S_2O_5 + 4HJ = S_2O_3 + 2H_2O + 4J$$

berechnete Menge zur Abscheidung kommt. Die Wrkg. von 25%ig. H_2SO_4 bleibt weit zurück. Die J-Menge wächst mit steigender HCl-Konzentration anfangs langsam, dann sehr rasch und später wieder langsam. In Abhängigkeit von KJ-Konzentration nimmt die J-Menge viel regelmäßiger zu, anfangs fast proportional, gegen das Ende langsamer. Zur Erreichung desselben Endzustandes bedarf es um so mehr KJ, je weniger HCl in dem System ist, und umgekehrt. Ein Zusatz von Weinsäure drängt die J-Abscheidung stark zurück, reichliche Mengen HCl beseitigen diese Störung. Durch Neutralsalze NaCl, KCl, NH_4Cl wird die J-Abscheidung erhöht, durch Verdünnung stark verringert. Die abgeschiedene J-Menge nimmt

Digitized by Google

nahezu proportional der Antimonkonzentration zu. Weitere Verss. lehrten, daß Antimonchlorür umgekehrt bei Ggw. von HCl J aufzunehmen vermag in einer Menge, die der durch Sb_2O_5 ausgeschiedenen gleich ist. Die Vff. diskutieren die Versuchsergebnisse und kommen zu dem Resultat, daß die Rk. sich nach folgenden Gleichungen abspielt:

1. $SbCl_5 \rightleftharpoons Sb + Cl_5$ Gleichgewicht im dissoziierten Zustand

2. $SbCl_3 \cdot Cl_2 + 2KJ \rightleftharpoons SbCl_3J_2 + 2KCl$ Gleichgewicht im nichtdissoziierten Zustand

3. $SbCl_3J_2 \rightleftharpoons SbCl_3 + J_2$.

HCl drängt die Dissoziation in 1 zurück, KJ wirkt in 2 von links nach rechts, Neutralsalze wirken wie HCl. H_2O wirkt in 1 die rechte Seite, in 2 die linke begünstigend. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 189—201. 25/5. [11/4.] Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) MEUSSER.

A. Kolb und **R. Formhals**, *Die titrimetrische Bestimmung des Antimons.* Auf den Resultaten der im vorstehenden Referate angedeuteten Verss. arbeiteten die Vff. folgendes Titrationsverf. aus: Sie lösten Antimon oder seine Verbb. in Königswasser oder Bromsalzsäure und verdampften zur Trockne. Alsdann ist auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und aus einem Teil der Lsg. das Sb durch H_2S zu fällen, gegebenenfalls mit Ammoniumsulfid. Das Antimonsulfid löst man in verd. Kalilauge (4 g : 100 ccm W.), oxydiert in der schwach alkal. Lsg. mit 3—5%ig. H_2O_2 durch Kochen (dabei Umschütteln!). Man fügt auf 100 ccm nochmals 4 g KOH hinzu und nochmals etwas H_2O_2 und kocht wiederum. Dann säuert man mit so viel HCl an, daß in 100 ccm Fl. ca. 20 ccm freie Salzsäure enthalten ist, setzt dazu 1—1,5 g KJ und titriert mit $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ unter Anwendung luftfreien Wassers. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 202—8. 25/5. [11/4.] Darmstadt. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) MEUSSER.

F. Ulffers, *Zur Kenntnis der Tonerdesilicate. Herrn E. Jordis zur Erwiderung.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 220; C. **1908**. I. 1366. 2131.) Der Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung ist lediglich polemischer Natur. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 549—52. 14/5.) POSNER.

Karl Tangl, *Über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase bei hohem Druck.* Es wurden die DEE. von *Wasserstoff*, *Stickstoff* u. *Luft* bei Drucken bis zu 100 Atm. nach der früher beschriebenen Methode bestimmt (Ann. der Physik [4] **23**. 559; C. **1907**. II. 664). Der CLAUSIUS-MOSSOTIsche Ausdruck bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Extrapoliert man aus den für höhere Drucke gefundenen Zahlen auf den Wert für eine Atmosphäre, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit dem Quadrate des Brechungsindex für lange Wellen. In einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff ist die dielektrische Polarisation gleich der Summe der Polarisationen der Bestandteile. (Ann. der Physik [4] **26**. 59—78. 12/5. [15/3.].) SACKUR.

E. Grüneisen, *Über die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme der Metalle.* Vf. findet folgende empirische Beziehung für eine größere Reihe von Metallen: Der Quotient aus dem Ausdehnungskoeffizienten u. der spezifischen Wärme eines Metalls ist von der Temperatur nahezu unabhängig. Die Wärmeausdehnung ist daher nur dann durch eine quadratische Temperaturfunktion darstellbar, wenn die spez. Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Die Veränderlichkeit von Ausdehnungskoeffizient u. spez. Wärme muß also auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden. Für den fl. Aggregatzustand scheint diese Beziehung nicht zu gelten. (Ann. der Physik [4] **26**. 211—16. 12/5. [16/4.] Charlottenburg.) SACKUR.

Digitized by Google

Otto Ruff u. Julian Zedner, *Über die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak.* Zur Ergänzung früherer Verss. (vgl. RUFF, GEISEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 828; C. **1906**. I. 1143.) haben Vff. die Siede- und Schmelzpunktskurven der NH_3-Lsgg. von K, Na u. Li bei den verschiedensten Konzentrationen aufgenommen. Die auf Grund dieser Beobachtungen gezeichneten Siedekurven, sowie das *Zustandsdiagramm der Na-Lsgg.*, mit Temperatur u. Konzentrationen als Koordinaten, sind abgebildet. — Bei geringen Konzentrationen weichen die *Siedekurven* von dem n. Verlauf nur wenig ab; jedoch schon bei Konzentrationen von etwa 8 Atomprozenten Metall wird der Kp. mit steigender Konzentration anormal stark erhöht. Erklären läßt sich dieses Verhalten vielleicht durch die Annahme, daß die Metalle mit NH_3 Verbb. bilden, durch welche die aktive M. des Lösungsmittels mit zunehmender Konzentration an Metall in starkem Maße herabgesetzt u. damit auch der Dampfdruck der Lsg. stark erniedrigt wird. Aus dem Verlauf der Kurven kann man ersehen, daß die eventuellen Verbb. von Li u. Na etwa gleich viel NH_3, aber weniger als die K-Verb. enthalten.

Das Zustandsdiagramm veranschaulicht deutlich das Gesamtverhalten der Na-NH_3-Lsgg. unterhalb ihrer Siedetemperatur bei Atmosphärendruck im ganzen Konzentrationsgebiet bis zur Sättigung an Metall. Über $-46°$ existiert in diesem ganzen Gebiete nur eine fl. Phase; bei tieferen Temperaturen jedoch erfolgt eine Trennung in zwei fl. oder eine feste u. eine fl. Phase. Die fl. Phasen unterscheiden sich voneinander durch Konzentration, Farbe u. D. Bei größeren Konzentrationsunterschieden ist die an Na konzentriertere Phase spezifisch leichter und undurchsichtig bronzefarben; die andere, verdünntere, dagegen spezifisch schwerer und in sehr verd. Lsgg. durchsichtig u. tiefblau. Mit sinkender Temperatur wächst der Konzentrationsunterschied der beiden fl. Phasen ganz bedeutend; die verdünntere NH_3-Lsg. hat bei ihrer scheinbaren Erstarrungstemperatur nur noch etwa 0,7 Atomprozente, während die konzentriertere zur selben Zeit etwa 16 Atomprozente enthält, d. h. schon beinahe mit Metall gesättigt ist. Die feste Phase besteht aus festem, wahrscheinlich reinem NH_3.

Aus dem Diagramm ergibt sich etwa Folgendes. Lsgg. mit kleinerer Konzentration als 0,7 Atomprozenten Na scheiden beim Abkühlen zunächst festes NH_3 aus, während sich die Mutterlauge an Metall anreichert, bis schließlich die Sättigung an Na erreicht ist u. völlige Erstarrung eintritt (Eutektikum). — Kühlt man Lsgg. ab, die 0,7 bis ca. 16 Atomprozente Na enthalten, so erfolgt erst Scheidung in zwei fl. Phasen. Jede derselben ändert dann zugunsten der anderen ihre Konzentration weiter, bis bei beiden die Abscheidung von reinem, festem NH_3 erfolgt; unter fernerer B. geringer Mengen festen Ammoniaks wird dann das Eutektikum erreicht. — Aus Lsgg. mit 16—16,7 Atomprozenten Na scheidet sich unterhalb $-81°$ nur festes NH_3 aus, bis zur Erreichung des Eutektikums. Letzteres [vielleicht die *Verb.* $Na(NH_3)_5$] bildet eine M. von bleifarbenen, metallglänzenden Krystallen, die beim Schmelzen in eine bronzefarbene Fl. übergehen. — Im Gegensatz zu den Siedekurven, läßt das Zustandsdiagramm nicht ohne weiteres einen Schluß zu auf die Existenz einer chemischen Verb. zwischen Na u. NH_3. Eine solche, wohl denkbare, feste Verb. wird entweder erst unterhalb des F. des festen NH_3 stabil, oder die Löslichkeit des NH_3 in der festen Verb. ist bei deren unter dem F. des NH_3 liegenden Erstarrungstemperatur so klein, daß das Eutektikum der Verb. mit dem NH_3 praktisch mit der Erstarrungstemperatur der reinen Verb. selbst zusammenfällt. Unter der zweiten Voraussetzung ergibt sich aus dem Zustandsdiagramm die Zus. $Na \cdot 5NH_3$ (16,7 Atomprozente) für die feste Verb. Aus dem Diagramm ist gleichfalls zu ersehen, daß die Löslichkeit des Na in der Verb. bei ihrem F. ($-111°$) praktisch gleich 0 ist, u. daß die Verb. oberhalb ihres F. unter Ausscheidung von Na dissoziiert.

Digitized by Google

Zu den Kp.-Beatst. wurde der von BECKMANN für seine Beatst. in fl. Cl benutzte App. verwendet. Man destillierte das durch Na getrocknete NH_3 durch das eingeschmolzene Einleitungsrohr hinein; die Kühlung des als Rückflußkühler dienenden Kugelrohrs geschah durch festes CO_2 + A. Gegen Feuchtigkeit schützte ein mit Na und Natronkalk beschicktes Trockenrohr; bei der Unters. der K-Lsgg. mußte in dieses, zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs, H eingeleitet werden, was bei Li u. Na nicht erforderlich war. Das mit einem Glasmantel umgebene Siedegefäß befand sich in einem Bad von A., der durch Einwerfen von festem CO_2 bis wenig unter die Temperatur des sd. NH_3 abgekühlt wurde. Zur Best. der Temperaturen diente ein BECKMANNsches Thermometer; abgelesen wurde stets, wenn das äußere Bad — 38° hatte. — Nachdem der Kp. des NH_3 bestimmt war, kühlte man dieses wieder ab und gab dann eine in einem mit H gefüllten Wägegläschen gewogene Menge Alkalimetall hinein, derart, daß dabei der Innenraum des App. nicht mit der Atmosphäre in Berührung kam. War der Kp. ermittelt, so führte man eine weitere Portion Metall ein u. s. f.; in einer Versuchsreihe wurden 3—6 Beatst. ausgeführt. Die verwendete NH_3-Menge betrug in der Regel 10—14 g; der $Kp._{760}$ lag bei — 33,45°. — Zur Ermittlung der verwendeten NH_3-Menge destillierte man dieses zum Schluß in überschüssige HCl von bekanntem Gehalt u. titrierte zurück.

Die auf diese Weise für die Lsgg. von Na, H u. Li in NH_3 gefundenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. Um einen Einblick in die *Molekulargrößen der gelösten Metalle* zu erhalten, bestimmte man die Siedepunktakonstante des NH_3 mit Anilin zu 3,3—3,6. Alsdann errechnet sich, bei Konzentrationen von 1—8 Atomprozenten Metall, für das Mol.-Gew. von Li und K der etwa einfache bis doppelte, von Na der ein- bis vierfache Wert des Atomgewichts. — Die Siedekurve erreicht ihr Ende beim Kp. der an Metall gesättigten Lsg. (Na: 15,1; K: 17,5; Li: 25,5 Atomprozente). Der Kp. der gesättigten Lsg. ist zugleich die Temperatur, bei welcher der erste Angriff von NH_3 auf das Metall stattfindet. — Vff. beschreiben eingehend den zu den Gefrierpunktsbeatst. benutzten App. (BECKMANN); die Temperaturmessung geschah durch Best. der EMK. eines geeichten Kupfer-Konstantanelementes. — Bei allen drei Metalllsgg. zeigen sich ähnliche Verhältnisse, nur lassen sich diese beim Na bei weitem am besten experimentell verfolgen; die beobachteten Werte sind tabellarisch geordnet. — Die Temperatur völliger Mischbarkeit beider Phasen kann man bei Na-Lsgg. fast im ganzen Konzentrationsgebiet bestimmen, indem man Lsgg. von bekanntem Gehalt erst bis zur B. der Phasen abkühlt und dann wieder bis zu der betreffenden Temperatur erwärmt. Wegen der verschiedenen Färbung der Schichten läßt sich die völlige Mischbarkeit daran erkennen, daß die beiden Farben in eine einzige übergehen. Vff. schildern die Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn sich Na in schmelzendem NH_3 (— 76°) löst; die Mischungstemperaturen der Schichten bei verschiedenen Na-Konzentrationen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1948—60. 13/6. [12/5.] Danzig. Anorg. u. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

L. Hackspill, *Über ein neues Calciumsilicid.* Zur Darst. des neuen Calciumsilicids erwies sich folgender Weg als der beste. Ein zylindrisches Stück Ca, welches in eine eiserne Röhre von der Form u. Größe eines gewöhnlichen Reagensglases hineingedreht worden ist, wird der Länge nach durchbohrt u. in die 4 bis 5 mm weite Öffnung ein Gemisch von pulverisiertem Si u. gefeiltem Ca mit Hilfe eines Eisenstabes hineingepreßt. Das Ganze wird darauf in einer schwach geneigten Porzellanröhre auf 1000° erhitzt, das Reaktionsprod. mit Zuckerwasser behandelt u. der krystallinische Rückstand rasch mit A. und Ä. gewaschen. Kleine Nadeln von der Zus. Si_2Ca_3, $D.^{14}$ 1,64, leicht pulverisierbar. Durch Halogene wird das Silicid bereits in der Kälte, durch O bei Rotglut angegriffen, durch Mineralsäuren

Digitized by Google

selbst in stark verd. Zustande unter Entw. selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe, unter denen sich wahrscheinlich der fl. Siliciumwasserstoff von LEBEAU befindet, lebhaft zers. Bei der Einw. irgend welcher S. auf das Silicid hinterbleibt in allen Fällen weißes Silicon, welches man aus Si_2Ca nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 619—21. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Viktor Hoeller, *Untersuchungen über den langwelligen Teil des Bariumspektrums.* Die Unters. wurde mit einem großen ROWLANDschen Konkavgitter ausgeführt; die erhaltenen Wellenlängen werden tabellarisch mitgeteilt. Das Bogenspektrum ist kein Linienspektrum, sondern besteht aus einer Anzahl von Linien, die gemäß der DESLANDRESschen Formel zu Banden geordnet sind. Diese Banden gehören wahrscheinlich nicht dem Oxyd, sondern dem Metall an. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 217—35. Mai. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

W. Fraenkel, *Über Silicium-Aluminium-Legierungen.* Vf. schmolz zur thermischen Analyse 98,74%ig. Al und 96,61%ig. Si zusammen. Al u. Si sind fl. in allen Verhältnissen mischbar und bilden keine Verbb. miteinander. Si scheint mit Al bis etwa 2% Al Mischkrystalle zu geben, Al mit Si höchstens bis ½% Si. Eutektikum 578° und 10% Si. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 154—58. 25/5. [17/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

R. F. Weinland und **Th. Schumann**, *Über Sulfatochromchlorid.* Man kannte bisher ein grünes *Chlorochromsulfat* der Formel $\left[Cr\begin{matrix}Cl\\5H_2O\end{matrix}\right]SO_4 \cdot 3H_2O$ (vergl. z. B. Ztschr. f. anorg. Ch. **48**. 251; C. **1906**. I. 901 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3091; C. **1907**. II. 881), in dem SO_4' als Ion fungiert. Die Vff. haben versucht eine Verb. herzustellen, bei welcher das Cl als Ion fungiert. Sie erhitzten dazu violettes Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ auf 80°, bis es nur ca. 13,5 Mol. W. enthielt. Von diesem Salze stellten sie eine kons., wss. Lsg. her, ließen sie drei Stunden stehen und leiteten unter starker Kühlung HCl ein; es scheidet sich das Sulfatochlorid als feines Krystallpulver mit schmutziggrüner Farbe aus, das in W. mit grüner Farbe ll. ist. Aus der wss. Lsg. wird das gesamte Cl durch $AgNO_3$ niedergeschlagen. Von der Schwefelsäure werden in 1—2%ig. Lsg. nur ca. 2% niedergeschlagen. Das Salz ist also als *Sulfatopentaquochromchlorid*, $\left[Cr\begin{matrix}SO_4\\5H_2O\end{matrix}\right]Cl$, zu bezeichnen.

Anhang. N. BJERRUM hat aus einer gekochten Lsg. des grünen Dichlorochromichlorids, $[CrCl_2 \cdot (4H_2O)]Cl + 2H_2O$, durch Zusatz von mit HCl gesättigtem Ä. ein Monochlorochromchlorid, $[CrCl(5H_2O)]Cl_2 + H_2O$, dargestellt als hellgrünes, feines Pulver (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 596; C. **1907**. II. 1482). Die Vf. haben durch nicht zu langes Einleiten von HCl in die gesättigte, stark abgekühlte Lsg. des grünen Chlorpentaquochromsulfats ein feinnadliges Salz der Zus. $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ erhalten, das wahrscheinlich ebenfalls ein Monochlorochromchlorid ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 176—82. 25/5. [31/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms. V. Stereoisomere Aquo- und Hydroxosalze.* In der dritten Abhandlung (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 261; C. **1908**. I. 333) hat Vf. die Beziehungen der stereoisomeren Aquo- u. Hydroxosalze zu den übrigen Reihen stereoisomerer Salze erörtert. In der vorliegenden Arbeit werden die Darstellungsweisen und Eigenschaften dieser Salze beschrieben. 1. Darst. und Konstitution der Aquo- und Hydroxosalze der Cis-Reihe. Zur Darst. des Dibisaquobromids löst man am besten Bromobisaquobromid in W. und läßt stehen.

Digitized by Google

Dann setzt man Pyridin hinzu u. führt das ausgeschiedene basische Bromid durch HBr in das Dibisaquobromid über; rotorange glänzende Tafeln, $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$. — Chlorid, $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Cl_3$, ebensolche Krystalle. — Durch blaues, oxalsaures Chromkali oder Kaliumchromrhodanid entstehen die Verbb. $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right][Cr(C_2O_4)_3]$, violettbraune Blättchen, und $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right][Cr(SCN)_6]$, erdbeerfarbiges Pulver. Die Halogenide werden in wss. Lsg. durch Pyridin sers. und durch Mineralsäure regeneriert nach der Gleichung: $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]X_3 \rightleftharpoons \left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\O_2H_4\end{matrix}\right]X_2 + HX + H_2O$.

2. Darst. und Konstitution der Salze der Transreihe. Man geht zweckmäßig vom Transdibromobromid, $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}\right]$, aus (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 271; C. **1908**. I. 335), löst in W., fällt mit Pyridin, entfernt das KBr aus dem Nd. mit 50%ig. A. u. behandelt den Nd. mit HBr braunstichig, orange, prismat. Nadeln, denen die Formel $\left[\begin{matrix}en\\H_4O_2\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_4O_2\\en\end{matrix}\right]Br_3$ zuzuschreiben ist. Durch A. oder über P_2O_5 verliert das Salz $2H_2O$ unter Bildung von n. Transdiaquobromid, $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\en\end{matrix}\right]Br_3$. Aus dem Transhydroxyaquobromid entsteht durch HCl das braunorange gefärbte Chlorid, $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\en\end{matrix}\right]Cl_3$. Die Diaquosalze lösen sich sehr leicht in W. unter Hydrolyse, aus der Lsg. erhält man durch KJ Hydroxoaquojodid, $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\en\end{matrix}\right]J_2$. Auch bei der Transreihe existieren die Beziehungen: $\left[\begin{matrix}en\\H_4O_2\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\en\end{matrix}\right]^{\cdots} \overset{\overset{Py}{\rightleftharpoons}}{HBr} \left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH\\en\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + H' + 2H_2O$. Das basische Bromid läßt sich durch doppelte Umsatzreaktionen wie das der cis-Reihe in die fleischfarbenen Verbindungen $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_2O\\en\end{matrix}\right]S_2O_6$ und $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_2O\\en\end{matrix}\right]J_3$ überführen. Vf. vergleicht die isomeren Aquosalze u. hebt hervor, daß die Abspaltung von $2H_2O_2$ in die Diaquosalze und dessen Einschiebung bei den Diacidosalzen der Diäthylendiaminchromreihe ohne sterische Umlagerung vor sich geht. Bei den isomeren Hydroxosalzen stimmen die Halogenide der beiden Reihen in ihrem Wassergehalt nicht überein. Die der Cisreihe, abgesehen vom Dithionat, besitzen ein H_2O mehr und sind als Bisaquosalze aufzufassen. Die Cis-Salze gehen beim Erhitzen auf 100—120° unter Abspaltung von W. in die blauvioletten, komplexen Dioldichromsalze $[Cr(OH)_2en_2]X_4$ über, die Transsalze bleiben hierbei unverändert.

5. Zwei neue Strukturisomerien bei Chromsalzen. a) Hydratisomerie. Die beiden besprochenen Diäthylendiaminchrombromide haben die gleiche empirische Formel $CrBr_3 + 2en + 2H_2O$ und haben die Konstitutionen: $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\Br\end{matrix}\right]Br_2$ bordeauxrot, $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\en\end{matrix}\right]Br_3$ braunorange (Transdiaquobromid).

Das erstere entsteht (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3828; C. **1907**. II. 1590) aus Cisdibisaquobromid, $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$, indem ein Br Ionencharakter verliert. Das isomere Transdiaquobromid entsteht aus der entsprechenden Transverb. über P_2O_5 jedoch ohne Funktionsänderung des einen Br. Bromobisaquobromid geht beim Eindampfen mit HBr in violettes Cisdibromobromid, $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]Br$, das isomere Transdiaquobromid in grünes Transdibromobromid über.

Digitized by Google

b) **Koordinationsisomerie.** Oben wurde das in violettbraunen Blättchen krystallisierende Salz, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_2]$, erwähnt. Es ist nun gelungen, dazu ein im Verhalten gänzlich verschiedenes Trioxalatochromiat, $[Cr\,en_2(C_2O_4)]\cdot[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$, herzustellen, welches gelbrote Kryställchen bildet und aus Oxalatochlorid und rotem, oxalsaurem Chromkalium entsteht. Das erstere Salz ist swl. mit rötlichgrauer Farbe, das gelbrote mit gelbroter Farbe erheblich leichter. Charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten gegen KJ.

Experimenteller Teil gemeinsam mit **Prade u. Stern.** a) *Cisdibisaquodiäthylendiaminchromisalze. Chlorid*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$, durchsichtige, orangerote Tafeln. — *Cisdibisaquodiäthylendiaminchromibromid*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$. Durch längere Einw. von HBr-Dämpfen erhält man saures Bromid der Transdibromoreihe in grünen Täfelchen. — *Hexarhodanatochromiat*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(SCN)_6]\cdot 2H_2O$. B. aus der mit Eg. angesäuerten wss. Lsg. des Bromids mit Kaliumchromrhodanid; erdbeerfarbiges Pulver. — *Trioxalatochromiat*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2][Cr(C_2O_4)_3]\cdot 7H_2O$. B. analog wie voriges mit blauem, oxalsaurem Chromkalium; violettblaue Blättchen. — *Oxalatodiäthylendiaminchromdiaquodioxalatochromiat*, $[Cr\,en_2(C_2O_4)][Cr(O_2H_4)_2(C_2O_4)_2]$. B. aus gleichen Gewichtsmengen Oxalatochlorid und oxalsaurem Chromkalium in gesättigten wss. Lösungen und absolutem A. Gelbrote, glänzende, in W. ll. Krystalle. b) *Cishydroxoaquodiäthylendiaminchromisalze* u. *Cishydroxobisaquodiäthylendiaminchromisalze. Hydroxoaquodithionat*, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. B. aus Bromobisaquobromid, gelöst in Wasser + Pyridin, auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$ zur Lösung, oder aus Cisdichlorochlorid in analoger Weise oder aus Cishydroxobisaquobromid. Bordeauxrote, in W. wl. Nädelchen. — *Hydroxobisaquochlorid*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]Cl_2$. Darst. aus einer konz. wss. Lsg. des Cisdibisaquochlorids, $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Cl_3$; rote, in W. sll. Kryställchen. — *Hydroxobisaquobromid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3828; C. **1907**. II. 1590). — *Hydroxobisaquojodid*, $[Cr\,en_2(O_2H_4)(OH)]J_2$. B. aus der wss. Lsg. des Bromids + KJ; bordeauxrote, in W. ziemlich ll. Krystalle. c) *Transdibisaquodiäthylendiaminchromisalze* u. *Transdiaquodiäthylendiaminchromisalze. Chlorid*, $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$. B. aus Transhydroxoaquobromid und konz. HCl rötlichbraunes Pulver, das man aus konz. wss. Lsg. durch konz. HCl umfällt. Braunstichig orangerote Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. Erfolgt die Abscheidung langsam, so entstehen daneben durchsichtige, nicht verwitternde, braunorange Krystalle. Das Salz löst sich in Wasser sehr leicht mit saurer Rk. Über weitere Rkk. des Salzes vergleiche das Original. — *Bromid*, $[Cr\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ und $[Cr\,en_2(O_2H_4)_2]Br_3$. B. aus Transhydroxoaquobromid, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. B. durch Verreiben mit konz. HBr prismatische, orange Nadeln, die in W. unter saurer Rk. l. sind. Behandelt man sie mit A., oder bewahrt man sie über P_2O_5 auf, so zerfallen sie zu einem hellrötlichbraunen Pulver unter Verlust von 2 Mol. Wasser. d) *Transhydroxoaquodiäthylendiaminchromisalze. Bromid*, $[Cr\,en_2(OH_2)\cdot(OH)]Br_2$. Bildung aus grünem Transdibromobromid, dessen wss. Lsg. läßt man stehen, bis die grüne Farbe in Braunrot übergegangen ist, dann sättigt man mit KBr und fügt das gleiche Volumen Pyridin hinzu. Fleischfarbiger Nd., den man zur Entfernung des KBr mit W. und 50%ig. A. wäscht. Analog verfährt man mit graugrünem Transdichlorochlorid, als Ausgangsmaterial, dessen Lsg. man aber kurz kocht. Geht man schließlich von braunorangem Transdibisaquobromid aus, so gibt man zu dessen wss. Lsg. einen Überschuß von Pyridin. Die fleischfarbenen Krystalle lösen sich in Wasser mit gelbroter Farbe zu einer neutralen Fl. — *Jodid*, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$. B. aus der wss. Lsg. des Bromids durch KJ; seidenglänzende, fleischfarbene Blättchen, die im W. swl. sind. — *Dithionat*, $[Cr\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. B. aus der konz. wss. Lsg. des Bromids durch festes $Na_2S_2O_3$; prismatische bis kompakte, fleischfarbene, in W. mit gelbroter Farbe l. Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 228—56. 25/5. [14/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Digitized by Google

William Marrs Hooton, *Die Zersetzung des Ammoniumdichromats durch Hitze.* Es wird allgemein angenommen, daß *Ammoniumdichromat* bei der Entzündung quantitativ in Stickstoff, Wasser u. Chromsesquioxyd zers. wird; aber schon DARBY zeigte, 1849, daß stets etwas Ammoniak frei wird, und die neue Unters. ergibt, daß die gasigen Zersetzungsprodd. immer beträchtliche Mengen Sauerstoff und Oxyde des Stickstoffs enthalten. Auch ist der feste Rückstand nicht homogen; er enthält braune Flocken und gibt bei Rotglut W. ab. Wenn man das Salz vorsichtig an der Luft erhitzt, ohne die Entzündungstemperatur (190°) zu erreichen, so zersetzt es sich langsam unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Das Endprod. ist ein *Chromdioxydhydrat*, $2CrO_2 \cdot H_2O$, ein glänzendes, schwarzes Pulver, das beim starken Erhitzen in W., Sauerstoff u. Sesquioxyd zerfällt, ohne daß hierbei Erglühen eintritt; beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es Chlor und gibt mit wss. Kaliumhydroxyd Kaliumchromat und Chromhydroxyd. Erfolgt das Erhitzen unter Ausschluß von Luftsauerstoff, so entsteht ein grünlichschwarzes Pulver von der Zus. $H_4Cr_3O_6$, das bei 400° unter Verglimmen W. abspaltet, gegen sd. W. u. wss. KOH beständig ist und durch h. Salzsäure nur langsam angegriffen wird, wobei kein Chlor entsteht. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 27. 14/2.) FRANZ.

E. Gumlich, *Über die magnetischen Eigenschaften einer von Herrn Dr. Kreusler hergestellten Probe reinen Eisens.* Cf. KREUSLER, S. 20. Die Messungen werden an einem ca. 15 cm langen Draht von 0,09 mm Durchmesser nach der ballistischen Methode vorgenommen. (Genauigkeit infolge der großen Korrekturen 2—3%.) Die magnetischen Eigenschaften des reinsten Eisens sind nicht gut. Die Permeabilität ist durchweg relativ gering, die Koerzitivkraft und der Hysteresisverlust ziemlich beträchtlich. Der noch in dem Fe befindliche Wasserstoff kann schädlich wirken, ferner ist das Fe zum Austreiben des Wasserstoffs sehr hoch erhitzt worden (als Draht in einer Glühbirne auf Gelbglut). (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**. 371—76. 30/5. [15/5.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Goldschmidt, *Elektrolysen auf geneigten Flächen.* Bei der Elektrolyse des *kieselfluorwasserstoffsauren Zinks* ist zur Vermeidung einer brüchigen Metallausscheidung eine besonders starke Reibung der Fl. gegen die Kathode anzustreben. Zu dem Zweck verwandte Vf. eine U-förmige, mit Rinnen versehene Zelle aus beliebigem Metall, die gleichzeitig als Kathode diente, eine reine Zn-Platte bildete die Anode, die sich dicht an die Kathode anschmiegte. Zwischen den Elektroden zirkulierte der Elektrolyt (Kieselfluorwasserstoffsäure von 20° Bé. neutralisiert mit ZnO oder $ZnCO_3$). Die Zelle war so gestellt, daß die Elektroden geneigte Flächen bildeten. Mittels eines Pumpwerkes wurde der Elektrolyt im Kreislauf dauernd durch die Zelle getrieben. Die Resultate zeigten, daß die Brüchigkeit des kompakt, mit fast theoretischer Stromausbeute niedergeschlagenen Zn auf diese Weise in Ggw. des Si vermieden wurde. Die Analysenangaben vergleiche im Original. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 138—45. April. [18/3.].) LÖB.

H. Lührig und **W. Becker**, *Über das Verhalten künstlicher und natürlicher zeolithartiger Körper gegen wässerige Lösungen von Mangansulfat.* I. Versuche mit künstlichen Aluminatsilicaten. Zu den Verss. diente eine nach dem Verf. von GANS (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 103 u. Chem.-Ztg. **31**. 355; C. **1907**. I. 1644 u. 1645 u. Chem.-Ztg. **31**. 691) hergestelltes Calcium-Aluminatsilicat, von RIEDEL & Co., Berlin, als „Permutit" in den Handel gebracht. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß je 10 g Permutit in einem Meßkolben von 200 ccm Inhalt mit gemessenen Mengen (25—30 ccm) einer Mangansulfatlsg. bekannten Gehalts längere Zeit stehen gelassen wurden. Es gelangten bei den

Digitized by Google

einzelnen Versuchsreihen 0,2379, 0,5948 u. 0,7788 Mangansulfat zur Umsetzung mit je 10 g Permutit. Dann wurde zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen in je 50 ccm der Gehalt an Mn nach dem KNORRE'schen Verf. (Vff., Pharm. Zentralhalle **48**. 137; C. **1907**. I. 1287) bestimmt. Die qualitativen Prüfungen auf Mn geschahen nach MARSCHALL (l. c.). Zur Regenerierung des Permutits wurde er in ähnlicher Weise mit 15%ig. $CaCl_2$-Lsg. oder mit 10%ig. Lsg. von krystallisiertem Magnesium- oder Natriumsulfat oder mit kons. Chlorammoniumlsg. behandelt; hierbei ging meist alles aufgenommene Mn wieder in Lsg. Die Ergebnisse der Verss. sind, daß Mangansulfat je nach der Konzentration der Lsg. in wechselnder, meist aber mit dieser steigender Menge von Permutit im Austausch gegen andere Basen aufgenommen wird, wobei die Zeit der Einw. keine wesentliche Rolle zu spielen scheint. Eine völlige Austauschbarkeit des aufgenommenen Mn findet selbst bei wiederholter Behandlung mit starken Salzlsgg. nicht statt. Die bei einmaliger Behandlung vom Silicat aufgenommenen Mengen Mangansulfats schwanken bei der angegebenen Versuchsanordnung zwischen 2,23—6,96%. Die absoluten Mengen sind aber erheblich größer, da bei den Regenerationen nur ein Teil des aufgenommenen Mn wieder entfernt wird. Die Aufnahmefähigkeit des Permutits ist aber relativ u. absolut größer, wenn das Mangansulfat in sehr verd. Lsg. langsam hindurchfiltriert. Die gleichzeitige Ggw. größerer Mengen anderer Basen in der Lsg. vermindert meist die Aufnahmefähigkeit des Permutits für Mangansulfat. Bei einem praktischen Vers. in größerem Maßstabe schied sich das Mn innerhalb der Silicatschicht zum Teil als Superoxydhydrat aus, wodurch Verstopfung der Filterschicht herbeigeführt wurde. Eine Entmanganung des W. ist auf diesem Wege im großen nicht durchzuführen, wenngleich im kleinen praktisch manganfreies W. erhalten wird.

II. Versuche mit verwittertem Porphyrtuff. Das Gestein enthielt 72—77% SiO_2; es wurde bis Hirsekorngröße zerkleinert und gesiebt, dann mit 5%ig. HCl und hierauf mit Kalkwasser vorbehandelt. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen wurden je 100 g davon in Meßkolben von 500 ccm Inhalt gegeben u. mit 25—100 ccm einer Mangansulfatlsg. stehen gelassen. Es gelangten hierbei 0,5948, 1,1896, 1,7844 und 2,3792 g Mangansulfat zur Rk. Die Ergebnisse der in gleicher Weise, wie unter I angegeben, durchgeführten Verss. sind, daß sich das natürliche zeolithische Gestein dem künstlichen Zeolith ganz ähnlich verhält, nur ist die austauschende Kraft des letzteren bis zehnmal so groß als bei ersterem. (Chem.-Ztg. **32**. 514—16. 27/5. 531—32. 30/5. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Wl. Ipatiew, *Reduktion und Oxydation von Nickeloxyden bei gewöhnlichem und bei hohem Druck.* Vf. hat gezeigt, daß katalytische Rkk. der Dehydrogenisation u. der Hydrogenisation (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1270. 1281; C. **1907**. II. 2036) in Ggw. von Metalloxyden vor sich geht. Er versucht jetzt, festzustellen, welche Veränderungen das angewandte Metalloxyd dabei erleidet, da eine Reduktion zu metallischem Nickel jedenfalls nicht stattfindet. Es wurde zu diesem Zweck zunächst die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff unter verschiedenen Drucken studiert, da sich die letzten Arbeiten von MOISSAN über diesen Gegenstand als irrtümlich erwiesen haben. Die von KAHLBAUM bezogenen Nickeloxydpräparate wechselten stark in ihrer Zus. Sie enthielten viel mehr Nickel, als der Formel Ni_2O_3 entspricht. In einem Fall entsprach der Nickelgehalt sogar der Formel NiO. Gewöhnlich enthalten die Präparate bis 6% sehr fest gebundenes W. und bestehen offenbar hauptsächlich aus NiO mit wenig Ni_2O_3. Metallisches Nickel war nicht vorhanden; es läßt sich neben Oxydul und Oxyd durch das Auftreten von Stickstoffoxyden beim Behandeln mit farbloser Salpetersäure (D. 1,4)

Digitized by Google

nachweisen. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Reduktion des Nickeloxyds bei 170°. Die von MOISSAN behauptete B. von Ni_3O_4 bei 190° entspricht nicht den Tatsachen. Es entsteht bei dieser Temperatur schon metallisches Nickel. Das käufliche Nickeloxydul wird bei 200° nicht reduziert. Das käufliche Nickeloxyd läßt sich daher nicht vollständig zu Metall reduzieren. Bringt man das Reduktionsprodukt mit Luft oder Sauerstoff in Berührung, so tritt je nach der Temperatur, bei welcher das Prod. erhalten wurde, mehr oder weniger energische Oxydation unter Wärmeentw. und (wenn unter 270° erhalten) Entzündung ein. Hierbei entsteht nicht, wie MOISSAN angibt, Oxyd, sondern Oxydul, das noch reduziertes Nickel enthält. Eine weitere Oxydation läßt sich bis 480° nicht erreichen. Feuchter Sauerstoff oxydiert leichter als trockener. Bei hohem Druck beginnt die Reduktion von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei 170—180°. Bei 210° findet fast völlige Reduktion zu metallischem Nickel statt. Nickeloxydul wird unter hohem Druck schon bei 172° zu metallischem Nickel reduziert, doch verliert es seine Reduktionsfähigkeit durch vorheriges Glühen. Auch bei Hochdruck läßt sich Nickeloxydul noch bei 450° nicht zu Oxyd oxydieren.

Nickeloxyd übt bei der Vereinigung von O und H zu H_2O eine katalytische Wrkg. aus. Das Nickeloxyd wird hierbei teilweise reduziert. Bei der Hydrogenisation von Bzl. bei 172—250° erfährt das Nickeloxyd eine sehr geringe Reduktion. Bei hohem Druck geht dagegen die Reduktion schon bei 200° fast bis zu Ende. Nickeloxydul wird bei 172° bei Ggw. von Bzl. zu metallischem Nickel reduziert, wenn es nicht vorher geglüht war. Die weiteren Verss. zeigen, daß die Nickeloxyde stärker katalytisch wirken, als reduziertes Nickel. Wahrscheinlich wird auch aus reduziertem Nickel durch die Ggw. von Oxyden zunächst aus Oxyd u. Wasserstoff W. und Metall gebildet. W. und Metall liefern in statu nascendi wieder Metalloxyd und Wasserstoff, welch letzterer hydrogenisierend wirkt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 513—32. 14/5. [25/2.] Petersburg. MICHAILOWsche Artillerieakad.) POSNER.

C. Cuthbertson und **E. Parr Metcalfe**, *Über die Dispersion von Quecksilber-, Schwefel-, Phosphordampf und Helium.* (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 202; C. **1907**. II. 126.) In einer früheren Unters. waren die Brechungsexponenten verschiedener Elementardämpfe mittels des JAMINschen Interferometers bestimmt worden. Mittels einer wesentlich verbesserten Methode werden nunmehr die Brechungsexponenten der Elemente *Quecksilber*, *Schwefel*, *Phosphor* und Helium im Dampfzustande für die verschiedenen sichtbaren Wellenlängen bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

Quecksilber	$n-1$	$= 0{,}001755$	$\left(1+\frac{2{,}265}{\lambda^2\cdot 10^{10}}\right)$
Schwefel .	„	$= 0{,}001046$	$\left(1+\frac{2{,}125}{\lambda^2\cdot 10^{10}}\right)$
Phosphor .	„	$= 0{,}001162$	$\left(1+\frac{1{,}53}{\lambda^2\cdot 10^{10}}\right)$
Helium . .	„	$= 0{,}0000347$	$\left(1+\frac{2{,}4}{\lambda^2\cdot 10^{11}}\right)$.

(Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 411—19. 25/5. [20/2.*] University College. Physik. Lab. London.) SACKUR.

W. Herz u. **F. Kuhn**, *Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen VI.* (Forts. von HERZ u. ANDERS, Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 271; C. **1907**. II. 1294.) Vff. bestimmten wie früher *Löslichkeiten*, *Dichten* und *innere Reibung* von *Mercurichlorid*, *-bromid*, *-jodid*, *-cyanid* in Gemengen von wasserfreiem Methylalkohol und A. —

Digitized by Google

Methylalkohol: Kp.$_{747,2}$ 64,2°; D.$^{25}_4$ 0,7878; η bei 25° 0,628. — *Äthylalkohol:* Kp.$_{741,3}$ 78,0°; D.$^{25}_4$ 0,7867; η 1,22. — Methylalkohol-Äthylalkoholmischung 1 : 1: D.$^{25}_4$ 0,7878; η 0,881. Die Dichten der Alkohole und ihrer Gemenge fallen nahe zusammen. Ihre inneren Reibungen zeigen kein Maximum. — *Quecksilberjodid:* A. löst in 10 ccm Lsg. 0,396 Millimol (D.$^{25}_4$ 0,8038; η 1,23); Methylalkohol 0,696 (D.$^{25}_4$ 0,8156; η 0,645). — Methyl- und Äthylalkohol beeinflussen sich durch Mischung in ihrem Lösungsvermögen nur wenig. Bei Quecksilberchlorid ist dies nicht eindeutig zu erkennen, weil dieses mit dem einen Lösungsmittel (Methylalkohol) Verbb. bildet; die gefundene Löslichkeit ist stets größer als die berechnete. (Einzelheiten siehe im Original.) (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 159—67. 25/5. [29/3.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. Maas u. J. Sand, *Hexarhodanatosalze des Molybdäns. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1501; C. **1908**. I. 2083.) Von den beiden Formeln I u. II, welche für die von einer dreibasischen komplexen S. sich ableitenden gelben *Hexarhodanatosalze* in Betracht kommen, hatten sich Vff. für I. entschieden, weil

I. $Mo^{IV}(SCN)_6(OH)R_3$ II. $Mo^{III}(SCN)_6(OH_2)R_3$

eine salzsaure Lsg. von reinem $MoCl_3$ keine Spur der gelben Salze liefert. Diese entstehen gleichfalls nicht, wenn man die Lsg. erhitzt u. nach dem Abkühlen mit NH_4CNS, dann mit NH_3 versetzt u. filtriert. Läßt man aber die grüne Mo-Lsg. mit viel NH_4CNS bei Luftabschluß ca. 12 Stdn. stehen, so bleibt nach dem Übersättigen mit NH_3 Mo in Lsg., aus der sich dann gelbes Zn-Salz gewinnen läßt. Dies spricht für die Aquoformel II; die in der zitierten Arbeit beschriebenen Substanzen enthalten also auf 1 Mo je 1 H-Atom mehr als angenommen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1861. 13/6. [15/5.].) JOST.

H. N. Stokes, *Experimente über Löslichkeit, Transport und Ablagerung von Kupfer, Silber und Gold.* Die Verss. wurden in einem besonders konstruierten App. ausgeführt, dessen unterer Teil erwärmt wurde, während der obere kühler blieb. Bei einem Gemisch von Cuprisulfat und gediegen Kupfer setzte sich im kühleren Teil letzteres ab. Das Gleiche geschah beim Erhitzen von Chalcocit und Cuprisulfat und beim Erwärmen von Pyrit und Cuprisulfat (18 Stunden auf 200°). Covellit gab nach 2-tägigem Erhitzen auf 200—230° kein gediegen Kupfer. Siderit und Cuprisulfat erhitzt, lieferten im kühleren Teile gediegen Kupfer, im warmen solches nebst etwas Hämatit und Malachit. Hornblende und Cuprisulfat gaben oben gediegen Kupfer, unten Hämatit. Silber und Cuprisulfat ließen oben gediegen Silber entstehen. Ferrisulfat und Gold gaben nach 52-stdg. Erhitzen auf 200° kein Gold. Mit einer Spur NaCl erhitzt, bildeten sich aber nach 40 Stunden im oberen kühleren Teile Goldkrystalle. Beim Erhitzen von Gold und Ferrichlorid war nach 27 Stunden sämtliches Au im oberen Teile niedergeschlagen. (Econ. Geol. **1**. 644—50; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 248. 23/5. Ref. STUTZER.) ETZOLD.

H. L. Barvir, *Zur Lichtbrechung des Goldes, Silbers, Kupfers und Platins.* Vf. arbeitete nach der von ROSENBUSCH verbesserten DE CHAULNESschen Methode. Um die nötigen dünnen Schichten von Metallen zu erhalten, wurden 2—3 Tropfen einer konz. wss. Lsg. von Pt-Chlorid, einer verd. von Au-Chlorid, resp. Ag-Nitrat auf ein trockenes Objektglas gebracht und langsam bis zur Eintrocknung erwärmt, dann wurde die Salzschicht mit Nelkenöl befeuchtet und von neuem bis zur Reduktion der Metalle erwärmt. In den erhaltenen durchsichtigen Spiegeln hat das Au eine rötliche, in dickeren Schichten eine bläuliche oder grünliche, das Ag ebenfalls rötliche, in stärkeren Schichten schmutziggelbliche bis fast grünliche, Pt

Digitized by Google

immer eine graulichе Farbe. Glatte durchsichtige Schichten von Pt und Au wurden auch durch Ausglühen dünner Schichten der entsprechenden Chlorammoniumverbb. erhalten. Durchsichtige Schichten von Cu, Ni und Fe bekommt man mittels eines schwachen galvanischen Stromes auf bereits mit Pt-Spiegeln bedeckten Objektgläsern aus den Lagg. von Kupfervitriol und Eisen-, resp. Nickelammoniumsulfat. Cu ist grün, Fe gelblich bis schmutzigbraun durchsichtig. Es ergab sich, daß Au, Ag und Pt bedeutend größere Lichtbrechung aufweisen als Luft, der Brechungsexponent war sogar stets größer als der des Kassiaöles (1,6015). Die konträren Resultate KUNDTs erklären sich durch die hohe Absorption, die eine Verengung des Spaltbildes von der breiteren Prismenseite her und folglich eine scheinbare Verrückung desselben im negativen Sinne herbeiführen muß. (Sitzungsber. der K. böhm. Ges. der Wiss. **1906**. Nr. 2. 14 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. 170—71. 23/5. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

Wilh. Schlett, *Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Platin und Nickel und über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen derselben.* WIGAND hat die Folgerung der Theorie von RICHARZ bewiesen, daß bei allotropen Formen eines Elementes der größeren Dichte die geringere spezifische Wärme entspricht (Ann. der Physik [4] **22**. 64; C. **1907**. I. 1007). Da auch durch mechanische Bearbeitung der Metalle Dichteänderungen auftreten, so muß dieser Einfluß auf die spezifische Wärme untersucht werden. Zur Unters. gelangten Bolzen aus *Platin* u. *Nickel*, die dann zu verschieden starken Drähten ausgezogen wurden. Die mit dem Eiscalorimeter ausgeführten Verss. ergaben die Richtigkeit der RICHARZschen Theorie, doch ist der Einfluß der durch mechanische Behandlung hervorgerufenen Dichteänderung viel geringer als der durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Dichteänderung. Letztere scheint also viel eingreifendere Änderungen des inneren Molekularbaues herbeizuführen, als die mechanische Bearbeitung. Für die Temperaturabhängigkeit der wahren spezifischen Wärmen des Platins u. Nickels wurden zwischen 0 und 300° die folgenden Gleichungen erhalten:

$$\text{für Pt} \ldots\ldots c = 0{,}030456 + 0{,}00002972\,t + 0{,}0000000561\,t^2,$$
$$\text{„ Ni} \ldots\ldots c = 0{,}1028 + 0{,}0000941\,t.$$

(Ann. der Physik [4] **26**. 201—10. 12/5. [1/4.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

F. Ducelliez, *Beitrag zur Kenntnis der Kobalt-Blei-Legierungen.* Es gelang dem Vf. nicht, durch Erhitzen eines stark zusammengepreßten Gemisches von pulverisiertem Co u. fein zerkleinertem Pb im H-Strom auf etwa 1400° eine bestimmte Legierung dieser beiden Metalle zu erhalten. Co u. Pb scheinen sich daher nicht miteinander zu verbinden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 621—22. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation der Alkohole durch Calciumsulfat und Aluminiumsilicat.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 197; C. **1908**. I. 1140.) Calciumsulfat. Leitet man Dämpfe von Äthylalkohol über sehr feines, zuvor bei gelinder Hitze entwässertes Gipspulver, das aus absolut farblosen Krystallen hergestellt worden ist, so bilden sich bei 420° pro Minute 13 ccm Gas, welches zu 94,4% aus Äthylen, zu 5,6% aus H besteht. Gewöhnlicher Gips liefert unter den gleichen Bedingungen ein 91,5% Äthylen enthaltendes Gas, während Anhydrit bei 460° kaum 0,5 ccm Gas pro Minute entwickelt, welches außerdem nur 14,3% Äthylen

Digitized by Google

enthält. Erhitzt man den obigen Gips zuvor eine Stunde im Platintiegel auf Rotglut, so liefert er bei 450° 5 ccm Gas pro Minute mit nur 85% Äthylen. Dreistündiges Glühen des Gipses bei heller Rotglut hat die Wrkg., daß bei 440° überhaupt noch keine Gasentw. zu bemerken ist und daß bei 485° pro Minute kaum 4,5 ccm Gas mit nur 28,8% Äthylen gebildet werden. Die katalytische Dehydratation des A. durch $CaSO_4$ scheint also durch die B. temporärer Hydrate dieses Sulfats bedingt zu sein, die eine um so schwierigere ist, je mehr der Gips durch starkes oder lang anhaltendes Erhitzen die Fähigkeit zur Wasseraufnahme eingebüßt hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Di- u. Tricalciumphosphat.

Aluminiumsilicate. Behält ein Körper, wie z. B. Aluminiumsilicat, nach dem Glühen seine hygroskopischen Eigenschaften, so wird für ihn die B. temporärer Hydrate nach dem Glühen ebenso leicht sein, wie vor dem Glühen. Während der Gips sein Katalysierungsvermögen durch Glühen auf helle Rotglut zum großen Teil verliert, wird dasselbe beim reinen Aluminiumsilicat, Modelliertom u. Kaolin durch das Glühen nicht merklich verändert. Außer der Wasseraufnahmefähigkeit spielt aber noch die molekulare Konstitution des Katalysators eine Rolle bei der katalytischen Dehydratation des A. So liefert *Kaolin* bei 370° pro Minute 4,7 ccm Gas mit 87% Äthylen, *Modelliertom* dagegen 75 ccm Gas mit 97,5% Äthylen. Erhöht man die Reaktionstemperatur für den Kaolin auf 420°, so steigt neben der Gasausbeute auch der Äthylengehalt des Gases auf 93,5%. Wird der Kaolin zuvor zwei Stunden im Platintiegel geglüht, so erhält er alle Eigenschaften des Modelliertons. Alle sog. plastischen Tone zeigen dem A. gegenüber die gleiche katalisierende Wrkg. wie der Kaolin; erst wenn ihre Beimengungen, wie Calciumcarbonat u. Eisenoxyd, ein gewisses Maß überschreiten, kann die B. von H eine beträchtliche werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 633—38. 5/6.) DÜSTERBEHN.

R. Lespieau, *Über den Propargylalkohol: Hydrat und Jodderivate.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] **11**. 232; C. **97**. II. 180.) Die Angabe des Vfs., daß der Propargylalkohol bei — 17° erstarrt, trifft in Wirklichkeit für das Hydrat dieses Alkohols, $C_3H_4O \cdot H_2O$, zu. Der Monojodalkohol, $CJ : C \cdot CH_2OH$, F. 43—44°, hatte sich im Laufe einiger Jahre in eine halbflüssige M. verwandelt, die z. T. aus dem *Trijodalkohol*, $CJ_2 : CJ \cdot CH_2OH$, Krystalle, F. 150°, swl. in k. W., Eg., Lg., wl. in k. Bzl., leichter in den h. Fll., bestand. Letzterer wird erhalten, indem man die Kupferverb. des Propargylalkohols in KJ-Lsg. einträgt u. die M. bei 100° solange mit Jod versetzt, bis die Jodfärbung nicht mehr verschwindet. *Acetin des Trijodalkohols*, Krystalle, F. 41—41,5°, leichter l. als der Alkohol. *Phenylurethan des Propargylalkohols*, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 62—63°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 638—40. 5/6.) DÜSTERBEHN.

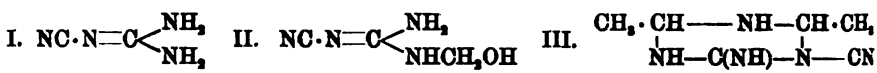
Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. XI. Darstellung der Sulfocarbimide der Fettreihe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 641—43. — 5/6. C. **1907**. II. 302.) DÜSTERBEHN.

Franz Pohl, *Zur Kenntnis des Dicyandiamids.* Für das aus Cyanamid durch Polymerisation leicht entstehende *Dicyandiamid* sind verschiedene Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden, von denen jedoch noch keine eindeutig bewiesen ist. Die vorliegenden Unterss. sprechen dafür, daß die *Cyanguanidinformel* (I.) von BAMBERGER die richtige ist. — *Dicyandiamid* bildet derbe Tafeln vom F. 205°. Löslichkeit in 100 g Lösungsmittel bei 13°: in W. 2,26 g; in absol. A. 1,26 g; in absol. Ä. 0,01 g; in absol. Bzl. 0,01 g. Die Behandlung mit Natriumhypobromit im Azotometer ergibt, daß 2 Atome Stickstoff leicht herausgenommen werden, daß also 2 Aminogruppen vorhanden sind. Schmilzt man 3 g Dicyandiamid mit 15 g

Digitized by Google

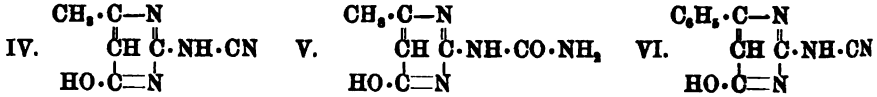
Benzoesäureanhydrid (2 Mol.) zusammen, so entsteht bei 130—140° neben Dibenzoylharnstoff, CO_2, Benzoesäure und Benzonitril *Dibenzoyldicyandiamid*, $C_{16}H_{12}O_2N_4$. Nädelchen vom F. 225°, ll. in Methylalkohol, Chlf.; swl. in sd. W., A., Lg., Bzl.; unl. in Ä.; ll. in verd. Natronlauge. Das angebliche Dibenzoyldicyandiamid von GERLICH (Journ. f. prakt. Ch. [2] **13**. 287) ist seiner Konstitution nach nicht aufgeklärt. Wenn man gleiche Moleküle Dicyandiamid u. Benzoesäureanhydrid zusammenschmilzt, so entsteht eine *Verb.* $C_9H_8ON_2$, deren Konstitution unbekannt ist. Weiße Nadeln vom F. 162—163°.

Aus 4 g Dicyandiamid in h. W., mit 3,5 g 40%ig. Formaldehydlsg. entsteht beim Eindunsten *Oxymethylcyanguanidin*, $C_2H_6ON_4$ (II.). Weißes, krystallinisches Pulver aus verd. A., sll. in h. W., ll. in A., l. in Eg., unl. in Ä., F. 118°. Beim Kochen der Lsgg. tritt Formaldehydabspaltung ein. Bildet mit Silber- und Quecksilbersalzen sowie mit Platinchlorid unbeständige Verbb. — *Verbindung* $C_6H_{11}N_5$ entsteht aus Dicyandiamid in h. Wasser mit 2 Mol. Aldehydammoniak bei Kochen. Weiße Nadeln aus Wasser, F. 190°, wl. in k. A., unl. in Ä., ll. in SS. und Alkali. Hat vermutlich die Konstitution eines *1-Imido-3,5-dimethyl-6-cyanhexahydrotriazins* (III.) Wird bei längerem Kochen mit W. wieder gespaltet. In k. verd. Salzsäure



unzers. l. Bei 40° tritt allmählich Zers. ein. — Pikrat. $C_{12}H_{16}O_8N_8$. Krystallinisches Pulver mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. A. — *Nitrosoderivat*, $C_6H_{10}ON_6$. Aus 2 g der Verb. $C_6H_{11}N_5$ in verd. HCl mit Lsg. von 0,9 g $NaNO_2$. Gelbliche Nädelchen, F. 156°, l. in sd. W., A. und Chlf., unl. in k. Ä., PAe., Lg. Verpufft beim Erhitzen heftig. Mit Anilin- u. Phenylhydrazinchlorhydrat zers. sich das Triazin.

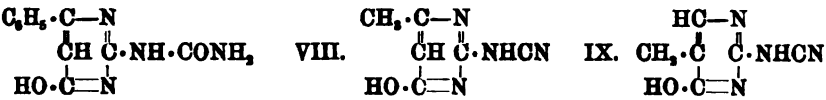
Mit β-Ketosäureestern reagiert Dicyandiamid dem Guanidin analog unter B. von Oxypyrimidinderivaten. — *2-Cyanamino-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_6H_8ON_4$ (IV.) Aus 10 g Dicyandiamid in h. A. mit 16,2 g Acetessigester u. Natriumäthylat (2,8 g Na) beim Kochen u. Ansäuern mit Eg. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure. F. 280 bis 285° unter Zers., swl. in k. W. und A., unl. in Ä., Lg., ll. in Alkalien. — $C_6H_7ON_4Na + H_2O$. Weißes, krystallinisches Pulver aus sehr verd. A., ll. in W. Bräunt sich bei 290° ohne zu schm. — Cu-Salz. Smaragdgrüner Nd. — Mg-Salz. Weißer Nd. — Pb-Salz. Weißer Nd. — Hg-Salz. Weißer Nd. — Ca-Salz. Weiße Nadeln. — Ba-Salz. Weißer Nd. — Fe‴-Salz. Isabellfarbiger Nd. — Ag-Salz, $C_6H_7ON_4Ag$. Weißer Nd. — *2-Uramido-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_6H_8O_2N_4$ (V.), entsteht beim Erwärmen der vorstehenden Verb. mit 10%ig. Salzsäure und Neutralisieren mit NH_3. Krystalle aus W., F. 262—264°, wl. in k. W., ll. in sd. W., wl. in sd. A., unl. in Ä. Sintert bei 229°. Liefert mit konz. Salzsäure bei 120° *Imidomethyluracil* (KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 220). — *2-Cyanamido-4-phenyl-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_8ON_4$ (VI.). Entsteht analog mit Benzoylessigester. Stern-



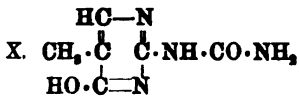
förmig gruppierte Nädelchen aus A. Sintert gegen 230° ohne zu schm., unl. in k., wl. in h. W., ll. in Alkalien. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Salzsäure *Uramidophenylpyrimidin*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$ (VII.). Weißes, amorphes Pulver, F. 234°. — *2-Cyanamido-4,5-dimethyloxypyrimidin*, $C_7H_9ON_4$ (VIII.) entsteht analog mit Methylacetessigester. Rhombische Blättchen aus A. Beginnt bei 260° sich zu zersetzen. F. gegen 280°, wl. in W. und A. Liefert beim Kochen mit verd. HCl die entsprechende Uramidoverb. (F. 269° unter Zers.) und mit konz. HCl bei 120° *Imido-*

Digitized by Google

dimethluracyl (JAEGER, LIEBIGs Ann. **262**. 370). — *2-Cyanamido-4-methyl-5-äthyl-6-oxypyrimidin* entsteht analog aus Äthylacetessigester. Krystallinisches Pulver. F. gegen 257° unter Zers. Die zugehörige Uramidoverb. bildet Nädelchen vom F. 235°. — *2-Cyanamido-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_6H_6ON_4$ (IX.). Aus 10 g Na-Salz



des Formylpropionsäureesters u. 5,6 g Dicyandiamid in sd. A. durch 2-stdg. Kochen. Nadeln aus W. oder A. Färbt sich bei 293° gelb ohne zu schm. Liefert beim Kochen mit 10%ig. Salzsäure *2-Uramido-5-methyl-6-oxypyrimidin* (X.). Feine Nädeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 245°. Mit konz. Salzsäure bei 120° tritt völlige Spaltung ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 533—48. 14/5. Dresden. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.



G. Perrier u. E. Caille, *Bildung von Gemischen von Isomeren mit konstantem Schmelzpunkt bei der Friedel-Craftsschen Reaktion.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 654—56. 5/6. — C. **1908**. I. 1928.) DÜSTERBEHN.

William Ernest Cross u. Julius Berend Cohen, *Die Verwendung von Pyridinbasen als Halogenüberträger.* Die Einführung von Halogen in den Kern von Aceto-p-toluidid und anderen Amiden verläuft unter B. eines additiven Zwischenprod. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 148; C. **1907**. II. 1064); bei den Additionsverbb. von Pyridinbasen mit Brom kann aber eine gleiche Umwandlung nicht bewirkt werden. Doch kann mit ihrer Hilfe Halogen in Benzolkerne eingeführt werden. So erhält man aus 50 g Benzol beim Einleiten von Chlor in Ggw. von wenig Pyridin bei 50° 30 g reines *Chlorbenzol* neben etwas Dichlorbenzol; die Chlorierung von Toluol gelingt schon bei gewöhnlicher Temperatur: aus 43 g Toluol erhält man 25 g eines bei 150—165° sd. Gemisches von *Chlortoluolen*. Der Zusatz von einigen Tropfen Pyridin zu einem Gemisch von 50 g Benzol und 120 g Brom löst bei 25° eine lebhafte Rk. aus, bei welcher 60 g rohes *Brombenzol* entstehen. Ebenso wirken auch Chinolin und Isochinolin. *p-Dibrombenzol* läßt sich analog aus Brombenzol gewinnen. 50 g Toluol liefern 87 g Bromtoluol, Kp. 178—182°, 55 g p-Chlortoluol geben 56 g *4-Chlor-1-Bromtoluol*. Aus 25 g Naphthalin, in 100 ccm Chlf., und 36 g Brom entstehen in Ggw. von wenig Pyridin bei 24stdg. Stehen in der Kälte 35 g *α-Bromnaphthalin*. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 15—16. 25/1.) FRANZ.

Fritz Ullmann u. Géza Nádai, *Über die Herstellung von o-nitrierten Aminen aus den entsprechenden Phenolderivaten* (I. Mitteilung). Die *Arylsulfosäureester des o-Nitrophenols* und seiner Derivate, besonders des *o,p-Dinitrophenols*, lassen sich durch Behandeln mit *Aminen* in die entsprechenden *o-nitrierten Amine* überführen:

$$(NO_2)_2C_6H_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2C_6H_5\cdot NH_2 =$$
$$(NO_2)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot NH_2\cdot HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_3.$$

Die Rk. hat allerdings für die Darst. von o-Nitro- und o,p-Dinitrobasen nur in der Toluol- und Naphthalinreihe Bedeutung, da in der Phenylreihe die analog wirkenden Chlorderivate leichter zugänglich sind, als die nitrierten Phenole. — Bei dem Vers., die Trinitroderivate, im besonderen die *Pikrinsäure*, in Arylsulfon-

Digitized by Google

säureester zu verwandeln und sie dann der gleichen Umsetzung zu unterziehen, trat bei Anwendung von Alkalien (Soda) die B. der erwarteten Ester überhaupt nicht ein, während bei Ggw. von Diäthylanilin, das in diesem Fall günstiger wirkt als Pyridin oder Chinolin, sich *Pikrylchlorid* und *p-toluolsulfonsaures Diäthylanilin* bildeten:

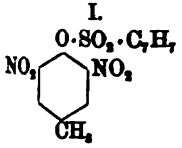
$$C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH + CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot Cl + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2 = C_6H_2(NO_2)_3\cdot Cl + C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2, HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_3;$$

aus dem o,p-Dinitrophenol, Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin wurde dagegen ein Gemisch von Sulfosäureester und *o,p-Dinitrochlorbenzol* erhalten, und o-, wie auch p-Nitrophenol lieferten überhaupt nur Ester und keine Chlornitroverbb. Der Ersatz des Hydroxyls gegen Chlor gelang jedoch wiederum glatt bei mehreren SS., so daß hier eine neue Methode zur *Darst. von Säurechloriden* vorliegt. Als *Benzoesäure* mit Toluolsulfochlorid und Pyridin 4 Stdn. erwärmt wurde, hatte sich *Benzoylchlorid* in so reichlicher Menge gebildet, daß die Umsetzung mit Anilin 66% der berechneten Quantität reinen Benzanilids ergab; ganz ähnlich verhielt sich auch die *Zimtsäure*. — Das technische *Toluol-p-sulfosäurechlorid* reinigt man am besten durch Lösen in Bzl., Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Wasser, Einengen u. Fällen mit Lg., wobei man es als Krystallpulver erhält, das an der Luft getrocknet werden kann. — Für die *Darst. des p-Toluolsulfosäure-o-nitrophenylesters* ist die von Ullmann und Loewenthal (Liebigs Ann. **332**. 63; C. **1904**. II. 39) empfohlene Zugabe von Soda am zweckmäßigsten, doch wurden auch bei 4-stünd. Erwärmen in Ggw. von Diäthylanilin 95% der Theorie erzielt. — Anilin reagiert mit dem Ester relativ langsam, so daß auch nach 16-stünd. Erwärmen unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat erst 56% der Theorie an *o-Nitrodiphenylamin*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$, entstanden waren. — Während sich Benzolsulfochlorid nach Georgescu (C. **1900**. I. 543) mit o,p-Dinitrophenol nur schwer kondensiert, erhält man fast die berechnete Menge *p-Toluolsulfosäure-o,p-dinitrophenylester*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$, sobald man unter intensivem Rühren das Dinitrophenol mit W. u. Toluolsulfochlorid erwärmt und in die geschm. M. dann innerhalb 1 Stde. die erforderliche Menge Soda einträgt. Prismen aus A. oder Eg.; F. 121°; sll. in Bzl., Aceton, sl. in h. A., Eg., unl. in W., Lg.; wird durch 2-stünd. Kochen mit 10%ig. Soda zu 85% verseift; ähnlich wirken wss. oder alkoh. NH_3, wobei gleichzeitig die NH_2-Verb. des Dinitrophenols entsteht. Beim Einleiten von NH_3 in die sd. Nitrobenzollsg. des Esters erhält man dagegen NH_4-Toluolsulfonat und 56% der Theorie *2,4-Dinitroanilin*, neben kleinen Mengen Toluolsulfamid und Dinitrophenol; weit besser verläuft die Umsetzung mit Anilin, die schon bei kurzem Erwärmen etwa 90% des berechneten Betrages an *2,4-Dinitrodiphenylamin* ergibt. Letztere Base gewinnt man direkt durch 4—5-stünd. Erwärmen von 2,4-Dinitrophenol mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin, Einrühren von Anilin u. erneutes 1-stünd. Erhitzen. — Mittels $SnCl_2$ läßt sich die Nitroverb. annähernd quantitativ zum *p-Toluolsulfosäure-2,4-diaminophenylester*, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_3(NH_2)_2$, reduzieren; Blättchen aus Bzl.; F. 125°; sll. in h. Aceton, A., Bzl.; wl. in Ä., Lg. — *Diacetylverbindung*, $C_{17}H_{18}O_5N_2S$. Nadeln aus Toluol; F. 167°; zll. in A., Toluol, Eg., wl. in Bzl. — Mit Pyridin reagiert der Toluolsulfosäuredinitrophenylester ganz ähnlich wie mit Dinitrochlorbenzol; bei ½-stünd. schwachem Erwärmen wurden 81% der Theorie an *N-2,4-Dinitrophenylpyridinium-p-toluolsulfonat*, $(NO_2)_2C_6H_3\cdot NC_5H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot C_7H_7$, gewonnen; Nadeln aus A., die in W. ll., in A. wl., in Ä. u. Bzl. unl. sind; die wss. Lsg. gibt mit Soda einen fast schwarzen, doch bald dunkelrotbraun werdenden Nd., während KOH einen carminroten Körper ausfällt.

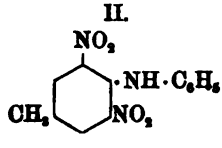
Pikrinsäure ließ sich mit Toluolsulfochlorid weder durch Soda, noch durch Natriumalkylat kondensieren, reagierte aber in Ggw. tertiärer Basen unter B. von

Digitized by Google

Pikrylchlorid; letzteres wurde zu 70% der Theorie erhalten, wenn in Nitrobenzollsg. 8 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. In ähnlicher Weise kann man auch das *Pikramid*, $C_6H_2(NO_2)_3^{2,4,6}(NH_2)$, bequem u. mit guter Ausbeute darstellen, wenn man eine Lsg. von Pikrinsäure und Toluolsulfochlorid in Diäthylanilin und Nitrobenzol 10′ auf 120° erhitzt, die braune Schmelze in verd. Ammoniak eingießt, die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf entfernt und den Rückstand aus Eg. umlöst. Die bei 188° schm. Verb. ist in Bzl. und Aceton zll., in A. wl. u. in Lg. unl. — Als das durch 2-stünd. Erwärmen von Pikrinsäure, Toluolsulfochlorid und Pyridin erhaltene rohe *2,4,6-Trinitrochlorbenzol* kurze Zeit mit Anilin erhitzt worden war, hatten sich 93% der Theorie an *2,4,6-Trinitrodiphenylamin*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, gebildet; tiefrote Prismen aus A. + Aceton; F. 179°; unl. in Lg., gut l. in h. Bzl., Eg. — Mit p-Toluidin entstand analog (Ausbeute 89%) das *2,4,6-Trinitrophenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{10}O_6N_4$; rote Nadeln, F. 169°; ll. in sd. A., Aceton, Eg., swl. in Ä., Lg. — *2,6-Dinitro-p-kresol* kondensiert sich in Ggw. von Soda mit p-Toluolsulfochlorid glatt zu dem *Ester* I.; federartig gruppierte Nadeln aus A., F. 154°; ll. in Bzl., Aceton, zll. in sd. A. — Durch kurzes Erwärmen mit Anilin und Bzl. geht der Ester in *2,6-Dinitro-4-methyldiphenylamin* (II.) über;



I.



II.

orange Blättchen aus Eg.; F. 174°; gut l. in Aceton, wl. in A., Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot, in alkoh. KOH grün. — Das *Trinitro-m-kresol* gab bei 4-stünd. Erwärmen mit Toluolsulfochlorid in Nitrobenzol bei Ggw. von Diäthylanilin das von REVERDIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2095; C. **1904**. II. 33) aus m-Chlortoluol dargestellte *2,4,6-Trinitro-3-chlortoluol*, $(CH_3)(NO_2)_3C_6HCl$; Nadeln aus A., F. 149°. — Durch kurzes Erwärmen mit Anilin wurde daraus das *2,4,6-Trinitro-3-methyldiphenylamin*, $(CH_3)(NO_2)_3C_6H \cdot NH \cdot C_6H_5$ gewonnen; goldgelbe, federförmig angeordnete Blättchen aus A.; F. 150°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1870—78. 13/6. [21/5.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) STELZNER.

A. Bertheim, *Eine isomere Aminophenylarsinsäure* (vgl. EHRLICH und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898). Die von MICHAELIS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 263, **41**. 1516 u. LIEBIGS Ann. **320**. 294; C. **94**. I. 504, **1908**. I. 1971 u. **1902**. I. 920) durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenylarsinsäure konnte bisher nicht zur Aminosäure reduziert werden, da Reduktionsmittel im allgemeinen auch auf den Arsensäurerest verändernd einwirken; z. B. reduziert zwar H_2S die NO_2- zur NH_2-Gruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsensäurerestes. Indem Vf. diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschwefelung nachträglich wieder aufhob, gelang es, aus Nitrophenylarsinsäure die entsprechende (o- oder m-, wahrscheinlich letztere) Aminophenylarsinsäure zu erhalten; dasselbe erreichte er auch mit Natriumamalgam.

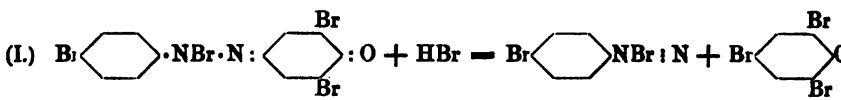
Experimentelles. *m(?)-Aminophenylarsinsäure*, $C_6H_8O_3NAs$. B. durch Reduktion der Nitrophenylarsinsäure mit Natriumamalgam in methylalkoh. Lsg. bei 50 bis 60° in 70—80% Ausbeute oder durch Erhitzen einer ammoniakal., mit H_2S gesättigten Lsg. von Nitrophenylarsinsäure am Rückflußkühler; der durch Eindampfen dieser Lsg. erhaltene Rückstand wird mit verd. HCl ausgezogen; macht man diese Lsg. schwach ammoniakal., so bleibt sie klar, dürfte daher hauptsächlich Aminophenylsulfarsinsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS(SH)_2$, enthalten, während MICHAELIS auf Ammoniakzusatz als Hauptprod. der Rk. einen Nd. von $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$ erhalten hatte. Nach Zusatz von NaOH erhitzt man die Lsg. zum Sieden u. läßt $CuSO_4$-Lsg. zutropfen, wobei sich die Rkk.

Digitized by Google

$$RAsS_2 + 2Cu(OH)_2 = RAsO(OH)_2 + 2CuS + H_2O \text{ und}$$
$$RAsS + 2Cu(OH)_2 = RAsO(OH)_2 + Cu_2S + H_2O$$

abspielen. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer erhält man die Aminophenylarsinsäure über das Zn-Salz in ca. 65% Ausbeute der Theorie. Sie bildet aus W. farblose Prismen, F. 214° unter Dunkelfärbung, sie ist viel schwerer l. als die p-Verb., in k. W. 1 : 200, in sd. 1 : 50, kaum l. in organischen Lösungsmitteln, sll. in Alkalien, Soda, Natriumbicarbonat u. Ammoniak, durch die äquivalente Menge Mineralsäure wird sie wieder abgeschieden, im Überschuß der letzteren ist sie ll. Durch Erhitzen mit KJ und H_2SO_4 wird kein As abgespalten, mit Br-Wasser entsteht eine gebromte Aminophenylarsinsäure; die ammoniakal. Lsg. gibt mit Magnesiamischung erst beim Erhitzen einen flockigen Nd. des Mg-Salzes; das Ag-Salz ist rein weiß; mit p-Nitrodiazobenzol entsteht ein gelber, in Alkali mit roter Farbe l. Farbstoff; diazotierte Aminophenylarsinsäure kuppelt mit sämtlichen Azokomponenten zu Farbstoffen, die in Soda ll. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1655—57. 23/5. [29/4.] Frankfurt a/M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

J. T. Hewitt, *Zur Kenntnis der Aminoazoverbindungen.* Mit Rücksicht auf HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1187; C. **1908**. I. 1845) erinnert Vf. daran, daß er selbst kürzlich (The Analyst **33**. 87; C. **1908**. I. 1488) die gleichen Formeln wie dieser Autor für die sogenannte *Dimethylaminoazobenzolsulfosäure* und ihr Na-Salz gegeben hat. Die chinoide Struktur der freien Säure läßt sich durch ihr Verhalten gegen verd. HNO_2 beweisen (vgl. das folgende Referat). Die Spaltung eines Oxyazokörpers durch starke HNO_2 oder Br ist als Spaltung eines diesem entsprechenden chinoiden Salzes aufzufassen. Durch Einw. von Br auf Oxyazobenzol entsteht 3,5,4'-Tribrom-4-oxyazobenzol, das durch überschüssiges Br in p-Bromphenyldiazoniumsalz und Tribromphenol gespalten wird. Als nächstes Einwirkungsprod. von Br auf Tribromoxyazobenzol ist das Bromamin (I.) zu betrachten. Unter Einw. von Säuren würde sich dieses sehr leicht spalten:



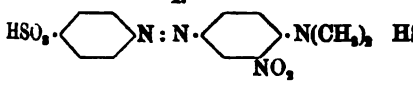
Die maximale Absorption von *Methylorange*, sowie *Helianthin* liegt bei weniger als 500 $\mu\mu$; wird durch HCl die azoide in die chinoide Form übergeführt, so verschiebt sich die Absorption nach dem roten Ende des Spektrums. — Für die azoide Form von Methylorange und der entsprechenden Verb. aus Diazosulfanilsäure und Dimethyl-α-naphthylamin findet die maximale Absorption ungefähr bei derselben Wellenlänge statt; lagert man aber durch HCl in die chinoiden, inneren Salze um, so wird die Verschiebung bei der Naphthalinverb. größer als bei dem Benzolderivat, was man als durch die längere Kette konjugierter Doppelbindungen bedingt erklären kann. — Behandelt man Aminoazobenzol in Eg. + Na-Acetat mit Br, so entsteht *Benzolazo-2,6-dibromanilin*, $C_{12}H_9N_3Br_2$. Aus Bzl. + A. umkrystallisiert, schm. das Prod. bei 165° (168° korr.), ein F., der sich auch bei weiterem Umlösen nicht ändert. (BERJU gibt als F. dieser Substanz 152° an, HANTZSCH u. HILSCHER bestimmten ihn zu 191°.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1986—88. 13/6. [23/5.] East London College. London Univ.) JOST.

J. J. Fox, *Die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Helianthin.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Bei Ggw. von w. verd. HNO_2 ist Helianthin als Indicator unbrauchbar, da Zers. eintritt. Verreibt man Methylorange mit W. und setzt verd. Salpetersäure zu (40 ccm S., D. 1,42 + 360 ccm W.), so geht bei gelindem Erwärmen

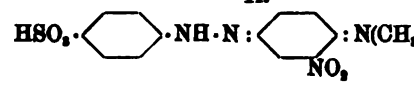
Digitized by Google

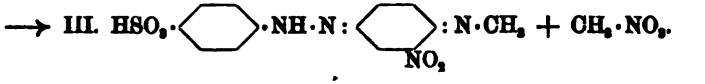
die rote Farbe in Gelb über, und man beobachtet die Entw. nitroser Dämpfe. Verd. man schließlich, läßt über Nacht stehen, saugt ab und krystallisiert aus Bzl. und A. um, so erhält man gelbe Nadeln von *2,4-Dinitromonomethylanilin*, $C_7H_7O_4N_3$, F. 176°. — Daß die andere Hälfte des Moleküls in eine Diazoverbindung übergeführt wird, läßt sich nachweisen, wenn man in der Kälte arbeitet; das Filtrat vom Dinitromethylanilin zeigt alsdann starke Kupplung mit alkal. β-Naphthol. — Die beobachtete Abspaltung des Monomethylderivats läßt sich nur durch die Annahme chinoider Struktur erklären. Bei der Rk. ist die intermediäre B. eines Mononitrohelianthins (I.) wohl denkbar; dasselbe würde kaum mehr basisch sein. Von HNO_3 wird die B. der chinoiden Konfiguration begünstigt; ist die S. konz., so kann diese unter B. eines Nitrats (II.) geschehen. Zerfällt dann diese Substanz weiter, so entsteht (wie SCHMIDT beobachtete) Dinitrodimethylanilin; ist aber die S. verd., so kann man wegen der geschwächten Basizität der Dimethylaminogruppe keinerlei Salzbildung erwarten und, da die Rückverwandlung in die Azoform durch die S. gehemmt wird, so muß die Abspaltung der Nitratgruppe mit der einer Methylgruppe verbunden sein (II. und III.). Der weitere Zerfall in Diazosulfanilsäure und Dinitro-

I.



II.





methylanilin entspricht der Zers. des hypothetischen Bromamins aus chinoidem 3,5,4'-Tribrom-4-oxyazobenzol durch Einw. von HBr (s. vorst. Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1989—91. 13/6. [23/5.] East London College. London Univ.) JOST.

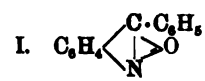
J. Pollak u. **J. Goldstein**, *Notiz über das Diäthoxybenzochinon*. (Vgl. WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 608; SCHIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 722; C. **88**. 401; **92**. I. 626.) Das Verhalten des *Pyrogalloltrimethyl-* u. *-triäthyläthers* gegen HNO_3 ist nur graduell verschieden. Während der Trimethyläther neben der Nitrierung stets eine Oxydation zu Dimethoxychinon erfährt, gibt es Bedingungen, unter denen der Triäthyläther nur nitriert wird, so beim genauen Einhalten der SCHIFFERschen Vorschrift für die Nitrierung der Triäthylgallussäure. Meist erleidet er neben der Nitrierung, wenn auch bloß in untergeordneter Menge, Oxydation, z. B. beim Versetzen einer Eg.-Lsg. mit einem Gemisch von Eg. und HNO_3. — Das entstehende *Diäthoxybenzochinon*, $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$, bildet breite, gelbe Nadeln (aus A. oder Chlf.), F. 124—126°. (Monatshefte f. Chemie **29**. 135—38. 21/3. 1908. [21/11. 1907.*] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

J. Popovici, *Über die Reaktion zwischen Cyankalium und o-Nitrobenzaldehyd*. Entgegen den Beobachtungen von EKECRANTZ und AHLQVIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 878; C. **1908**. I. 1546) stellt Vf. fest, daß die von ihm durch Einw. von KCN auf o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Substanz keine Säure ist. Sie ist unl. in verd. Carbonat- und NH_3-Lsg., bleibt beim Erwärmen mit verd. NaOH unverändert und gibt auch nicht die für die o-Nitrosobenzoesäure charakteristische, smaragdgrüne Färbung. — Unter folgenden Bedingungen ergab sich stets dasselbe Rk.-Prod. Man löst 5 g o-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm A. + 10 ccm W., gibt bei ca. 40° 0,5 g KCN (96—98%) in 5 ccm W. dazu, läßt ¾ Stdn. stehen, filtriert den ausgefallenen, gelben Krystallbrei ab, wäscht mit W. nach und digeriert mit verd., k. HCl. Behufs Scheidung von etwa gebildeter Säure wird dann mit stark verd.

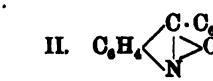
Digitized by Google

KOH erwärmt, der Rückstand abfiltriert, mit W. u. verd. HCl gewaschen, aus A. umkrystallisiert u. mit Ä. endgültig gereinigt. Die Substanz bildet farblose Nadeln, die beim Aufbewahren allmählich gelb werden; F. 161—162°. Mit der Auffassung des Körpers als *o-(2,2'-)Dinitrobenzoin*, $C_{14}H_{10}O_6N_2$, stimmt die N-Best. gut überein. Es dürfte zweckmäßig sein, durch weitere Verss. die vorteilhaftesten Temperaturgrenzen für die Rk. festzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1851—53. 13/6. [14/5.] Bukarest. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

A. Kliegl, *Über die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.* Während m- und p-Nitrobenzaldehyd bei der Kondensation mit *Benzol* glatt m-, bezw. p-Nitrotriphenylmethan liefern, erhält man aus dem o-Derivat (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4937; C. **1908**. I. 4681) ein harziges Prod., aus welchem durch Reinigen mittels konz. H_2SO_4 u. Behandeln mit überhitztem Wasserdampf relativ nur kleine Mengen (ca. 1,2 g aus 5 g Aldehyd) krystallisierter Substanz zu isolieren sind. Diese konnte nach Reinigung über die $HgCl_2$-Doppelverb. nunmehr als *Phenylanthroxan* (I.) erkannt werden, das man jedoch leichter nach BAMBERGER und ELGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1615; C. **1903**. II. 35) durch Reduktion von o-Nitrobenzophenon gewinnt. Letzteres Keton konnte nur in einem Fall und auch dann nur in geringer Menge nachgewiesen werden; dagegen fanden sich regelmäßig etwa 0,5 g einer alkalilöslichen Substanz, die nach Reinigung über das in W. und besonders in NaOH wl., orangerote Na-Salz aus Eg. in intentensiv gelben Nadeln krystallisierte und wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Phenylanthroxans darstellt. o-Nitrotriphenylmethan fand sich niemals unter den Kondenssationsprodd. aus o-Nitrobenzaldehyd und Benzol, dagegen enthielten die Bzl.-Mutterlaugen noch sehr kleine Mengen einer sich aus A. in Krystallen vom F. 95° abscheidenden Verb. unbekannter Struktur. — Weit glatter und rascher als mit Benzol, kondensiert sich der o-Nitrobenzaldehyd mit Toluol; überhitzter Wasserdampf treibt aus dem mit H_2SO_4 vorgereinigten Prod. ein durch A. trennbares Gemisch von *o-Nitrophenyl-p-tolylketon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, u. *p-Tolylanthroxan* (II.) über, welch letzteres dann über



I.



II.

das wl. $HgCl_2$-Doppelsalz völlig gereinigt wird. Das Keton wurde auch durch Oxydation von *o-Nitrophenyl-p-tolylmethan*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bei 11-stünd. Kochen der Eg.-Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$ erhalten; der KW-stoff bildete sich in Form eines schwerflüssigen Öles vom Kp.$_{12}$ 195—198° bei 2-tägiger Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lsg. von *o-Nitrobenzylchlorid* in Toluol; als Nebenprodd. der Oxydation wurden eine aus Methylalkohol in Prismen vom F. 79—79,5° krystallisierende Verb. und eine unscharf bei 218—225° schm. S. in kleiner Menge beobachtet. — Das o-Nitrophenyl-p-tolylketon fällt aus Eg. in Prismen vom F. 155° aus; ll. in h. Chlf., Bzl., Eg., swl. in Ä., h. A., hochsd. Lg.; wird von CrO_3 zu p-Tolylanthroxan und dann zu p-o-Nitrobenzoylbenzoesäure oxydiert. Das auch durch vorsichtige Reduktion von o-Nitrophenyl-p-tolylketon mit Zinn + Eg. dargestellte p-Tolylanthroxan liefert mit Sublimat die Verb. $C_{14}H_{11}ON \cdot HgCl_2$ in gelblichen Nadeln, aus der es durch Erwärmen mit KCN regeneriert wird; aus wenig A. krystallisiert es in gelben Nadeln vom F. 95,5°, manchmal auch in tafeligen, rasch trüb werdenden Formen, die außer in A. und Lg. sll. sind. — Bei 2½-stünd. Kochen mit CrO_3 in Essigsäure liefert es ca. 70% der Theorie an *p-o-Nitrobenzoylbenzoesäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; Schuppen aus viel A.; F. 235,5—236°; ll. in h. Aceton, sl. in Eg., A., wl. in Ä., Chlf., swl. in Bzl., W., fast unl. in Lg. — Bei der Reduktion

Digitized by Google

des p-Tolylanthroxans erhält man zunächst o-Nitrophenyl-p-tolylketon, dann das schon bekannte *o-Aminophenyl-p-tolylketon*. — Vf. betrachtet seine Verss. als eine Stütze der Auffassung, daß die von ZINCKE, PRENTZELL u. SIEBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4116; **39**. 1930; C. **1906**. I. 362; II. 113) aus o-Nitrobenzaldehyd u. Dimethylanilin, bezw. Phenolen bei Ggw. von Salzsäure erhaltenen chlorhaltigen Verbb. Anthroxan- und nicht, wie GUYOT u. HALLER annehmen, Acridonderivate sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1845—51. 13/6. [13/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

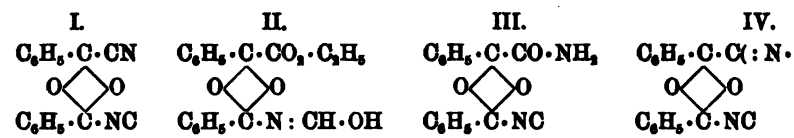
Ernest Goulding u. Russell George Pelly, *Ein neues Isomeres des Vanillins, das in der Wurzel einer Chlorocodonart vorkommt.* (Vorläufige Mitteilung.) Unterwirft man die gepulverte Wurzel einer Chlorocodonart (wahrscheinlich C. Whiteii) der Wasserdampfdestillation, so erhält man eine krystallinische *Substanz*, $C_7H_5O_2 \cdot OCH_3$ in 0,5% Ausbeute, welche aus dem Destillat in dünnen farblosen Tafeln, F. 41—42°, Kp. 257—258°, mit dem charakteristischen Geruch der Wurzel krystallisiert; sie ist ll. in den meisten organischen Mitteln, sll. in h., wl. in k. W.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rot; ammoniakalische Ag-Lsg. wird in der Wärme reduziert; die Substanz ist alkalilöslich und wird durch SS. wieder gefällt. — *Oxim*, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : NOH$, Tafeln, F. 138°, ll. in h. W., wl. in k. W., fast geruchlos. — *Phenylhydrazon*, $CH_3O \cdot C_6H_3(OH)CH : N \cdot NHC_6H_5$, gelbliche Tafeln aus A., F. 137 bis 138°. — Na-Verb., $CH_3O \cdot C_6H_3(ONa) \cdot CHO$, farblose Tafeln aus der alkoh. Lsg. der Substanz und alkoh. NaOH. Die Konstitution der Substanz konnte noch nicht aufgeklärt werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 62—63. 17/3.) FRANZ.

Frédéric Reverdin, *Über die 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure.* Nach SALKOWSKI (LIEBIGs Ann. **163**. 50.) wird die *4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure*, $C_6H_2(OH)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$, aus der 4-Amino-3,5-dinitrobenzoesäure erhalten, nach BARTH bei der Nitrierung der 4-Oxybenzoesäure. Gegen die Identität der auf diesen beiden Wegen gewonnenen SS. waren von SALKOWSKI Zweifel geäußert worden (vgl. BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem. III. Aufl. S. 1539). Der Vf. hat nun den Vers. von BARTH wiederholt, indem er p-Oxybenzoesäure in überschüssiger HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade (75°) löste. Beim Erkalten schied sich aus der Lsg. ein Gemisch aus, das sich durch Kochen mit Bzl. in seine Komponenten zerlegen ließ. Es wurden folgende 3 Verbb. erhalten: 1. als Hauptprod. die *4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure*, die in sd. Bzl. unl. ist; 2. in geringer Menge die *4-Oxy-3-nitrobenzoesäure*, die beim Erkalten der Bzl.-Lsg. auskrystallisierte, u. 3. das *2,4-Dinitrophenol*, das beim Eindampfen der Bzl.-Lsg. gewonnen wurde. — Die von BARTH, sowie von SALKOWSKI bei der direkten Nitrierung der p-Oxybenzoesäure erhaltenen Prodd. waren vermutlich Gemische. Die nach dem angegebenen Verf. erhaltene Dinitrosäure erwies sich als identisch mit der S. aus 4-Amino-3,5-dinitrobenzoesäure. Die *Äthylester der 4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure* wurde durch direkte Nitrierung des 4-Oxybenzoesäureesters mittels HNO_3 (D. 1,52) zwischen 10° u. 20° gewonnen. *Methylester.* Prismatische Nadeln, F. 115—116°; wird beim Kochen mit Sodalsg. verseift. — Der *Methyl-* und *Äthylester der p-Oxybenzoesäure* wurden durch Erwärmen der S. mit einem geringen Überschuß des betreffenden A. u. der theoretischen Menge konz. H_2SO_4 dargestellt. — Die *4-Oxy-3,5-dinitrobenzoesäure* entsteht auch beim Lösen der p-Oxybenzoesäure in konz. H_2SO_4 u. Eintragen der Lsg. in ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und HNO_3 (D. 1,52), wobei die Temperatur auf ca. 70° steigt. — Bei der Reduktion der Dinitrosäure mit Sn + HCl oder mit Natriumhydrosulfit entsteht die *4-Oxy-3,5-diaminobenzoesäure*, $C_6H_2(OH)(NH_2)_2 \cdot CO_2H$; braune, leicht oxydierbare Blättchen; F. 205°. — HCl-Salz. In W. ll. Nadeln, F. 260° unter Zers. —

Digitized by Google

H_2SO_4-Salz. Prismatische Nadeln. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 474 bis 478. 15/5; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 591—93. 20/5.) SCHMIDT.

Otto Diels und **Albert Pillow**, *Über Bisbenzoylcyanid*. Außer dem von LIEBIG u. WÖHLER (LIEBIGs Ann. **3**. 267) entdeckten Benzoylcyanid und dem von NEF (LIEBIGs Ann. **287**. 305) aufgefundenen und von DIELS u. STEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1655; C. **1907**. I. 1575) näher untersuchten Trisbenzoylcyanid existiert noch eine dritte Substanz von der Zus. des Benzoylcyanids, die von WACHE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 260) aus Na und Benzoylcyanid, später von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1024; C. **98**. I. 1266) aus Benzoylchlorid u. Blausäure in Ggw. von Pyridin erhalten wurde. Nach den Unterss. der Vff. ist diese Verb. dimolekular. Sie wird als *Bisbenzoylcyanid* bezeichnet. Ihre wahrscheinliche Konstitution wird durch die Formel I. wiedergegeben. Für die Formel kommt zunächst die Tatsache in Betracht, daß keines der beiden O-Atome Ketoneigenschaften besitzt. Ferner ist in dem Bisbenzoylcyanid nur eine Nitrilgruppe enthalten. Diese wird mittels alkoh. HCl durch die Carboxäthylgruppe ersetzt, wobei gleichzeitig noch 1 Mol. W., jedenfalls an die Isonitrilgruppe, angelagert wird (B. der Verb. II.). Auch in ein Amid (III.) u. ein Amidoxim (IV.) läßt sich das Bisbenzoylcyanid überführen. Für die Beurteilung der Konstitutionsformel des Cyanids sind die Spaltungsrkk. des Esters (II.), des Amids (III.) u. des Amidoxims (IV.) von entscheidender Bedeutung. Der Ester liefert mit Alkalien Benzoylameisensäure, Benzamid und Ameisensäure, das Amid mit Alkalien Benzoylformamid, Benzoesäure u. Blausäure, u. das Amidoxim zerfällt in Benzoylformamidoxim, Benzoesäure und Blausäure. Die Konstitution des Benzoylformamidoxims wurde durch den Verlauf der BECKMANNschen Umlagerung sichergestellt.



Das *Bisbenzoylcyanid* (I.) wird erhalten durch Eintragen von Benzoylchlorid in eine gekühlte Mischung von wasserfreier HCN mit Pyridin. Krystalle aus Methylalkohol. Gibt mit wss. KOH in der Kälte KCN u. K-Benzoat, in der Wärme Benzoesäure, Ameisensäure und NH_3. — Suspendiert man das Cyanid in absol. A. und leitet HCl-Gas ein, so erhält man den *Äthylester* $C_{19}H_{17}O_3N$ (II.). Prismatische Säulen aus Methylalkohol, F. 143—144°, ll. in w. Methylalkohol, A., Aceton, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., Ä., sd. W., fast unl. in k. W. und PAe. — Beim Kochen mit Phenylisocyanat liefert der Äthylester die *Verb.* $C_{35}H_{22}O_6N_2$. Abgeschnittene Säulen aus absol. A., F. 163—164°; ll. in h. Aceton, Chlf., Bzl., Eg., Methylalkohol, A., fast unl. in W. und Ä. — Die Spaltung des Äthylesters wird durch Erwärmen seiner methylalkoh. Lsg. mit K-Methylat bewirkt und liefert die oben erwähnten Prodd. — Beim Erwärmen des Bisbenzoylcyanids mit HJ (D. 1,196) auf 80° entsteht das *Amid* $C_{16}H_{13}O_2N_2$ (III.). Rhombische Prismen aus W., schm. bei 174—177° unter Zers., in der Wärme l. in A., Aceton, Essigester, kaum l. in Bzl., Ä., Chlf., W. Beim Schütteln mit 5%ig. KOH wird das Amid in der oben angegebenen Weise gespalten. — Das *Amidoxim*, $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (IV.), wird erhalten, wenn man eine auf −3° abgekühlte methylalkoh. Lsg. des Bisbenzoylcyanids mit einer methylalkoh. Lsg. von freiem Hydroxylamin versetzt. Rechteckige Prismen aus Methylalkohol, schm. bei 181° unter Zers.; wl. in h. W., fast unl. in Ä. u. PAe., sonst ll., l. in Alkalien mit gelber Farbe; gibt mit SS. Salze; wird beim Schütteln mit 5%ig. Kalilauge in der oben angegebenen Weise gespalten. — Das bei der Spal-

Digitized by Google

tung erhaltene *Benzoylformamidoxim*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, krystallisiert aus verd. A. in quadratischen Prismen vom F. 133—134°; ll. in Ä., A., Aceton, Essigester, wl. in Bzl. und Chlf., fast unl. in PAe.; wird in Ä. durch PCl_5 in den *Benzoylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, umgelagert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1893—1901. 13/6. [26/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Carl Bülow und **Hans Filchner**, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Phenacylacetessigester*. Freies Hydrazin reagiert mit 1,4-Diketonen und 1,4-Diketo-2,3-dicarbonsäureestern unter B. von Dihydropyridazin, Pyridazin- u. N-Aminopyrolderivaten (vgl. CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **50**. 519; C. **95**. I. 205; BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335; PAAL und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 491. 497. 2538; C. **1903**. I. 653; II. 727; KORSCHUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2183; C. **1904**. II. 239). Vor kursen haben PAAL und KÜHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4598; C. **1908**. I. 265) aus derselben Base und Phenacylbenzoylessigester den 3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester erhalten. Übereinstimmend mit diesem Ergebnis liefert, wie die Vff. gefunden haben, die Base mit dem Phenylacetessigester *3-Methyl-6-phenyl-4,5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester* (s. Formel). —

Zur Darst. dieses Esters läßt man Hydrazinhydrat, das auf unter 0° abgekühlt ist, zu dem gleichfalls gut gekühlten Phenacylacetessigester fließen oder gibt eine Hydrazinhydratlsg. zu einer Lsg. des Esters in Eg., weniger gut in A., unter guter Kühlung. Der Ester krystallisiert aus Lg. in gelblichen Nadeln vom F. 90—91°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., weniger l. in Lg, unl. in k. W.; wird beim Erhitzen auf 160° nicht verändert; geht bei längerem Stehen in ein öliges Prod. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1886—89. 13/6. [23/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

P. **Hoering**, *Über Alkylglykolchlorhydrinäther und die Tiffeneausche „Phenylwanderung". Entgegnung an Herrn Houben* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1027; C. **1908**. I. 1676). Der Kernpunkt der Arbeit von HOUBEN und FUEHRER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4990; C. **1908**. I. 447) war nach Ansicht des Vfs. (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 173; C. **1908**. I. 812) nicht die Frage nach der Reaktivität der Cl-Atome in den Chlorhydrinäthern, sondern die Aufklärung der TIFFENEAUschen Rk., bei welcher unter der Einw. von $AgNO_3$ oder HgO die Elemente des HJ vom gleichen C-Atom abgespalten werden, worauf dann bei gewissen Alkylglykoljodhydrinäthern, $Ar \cdot CH(O \cdot R) \cdot CH_2 \cdot J$, die Wanderung einer Phenylgruppe angenommen wird. Da TIFFENEAU schon hervorgehoben hat, daß eine bestimmte Konstitution des Gesamtmoleküls die unerläßliche Voraussetzung für die Wanderung der C_6H_5-Gruppe ist, ohne daß allerdings eine solche Wanderung in jedem Fall eintreten muß, prüfte Vf. nunmehr an analogen Bromverbb., wie weit das Jod eine spezifische Wrkg. ausübt. Er fand, daß das *α-Oxy-* und *α-Äthoxy-β-dibromid des Anethols* mit HgO vollständig, mit $AgNO_3$ annähernd vollständig das Brom verlieren, konnte jedoch aus dem Prod., das den p-Methoxyhydratropaaldehyd hätte enthalten müssen, mit Disulfid entweder gar keine oder nur unbedeutende Mengen eines aldehydartigen Stoffes isolieren. Das gleiche negative Resultat hatte ein Vers., bei der BOUGAULT-TIFFENEAUschen Rk. an Stelle von Jod *Brom auf Anethol bei Ggw. von HgO* reagieren zu lassen. — Zu beachten ist auch, daß der aromatische Kern zwar die Abspaltung des Halogens aus den Alkylglykolchlorhydrinäthern begünstigt, aber nichts mehr damit zu tun hat, ob die entstehenden ungesättigten Äther sich dann sekundär in Ketone verwandeln. — Die Angabe HOUBENS, daß die ungesättigten Äther $Ar \cdot C(O \cdot R) : CH_2$ durch Alkali allein quantitativ verseift werden, trifft nicht zu, denn Vf. konnte, als er den *Phenylglykol-*

Digitized by Google

chlorhydrinäther, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Cl$, 5 Stdn. mit 20%ig. methylalkoh. KOH gekocht hatte, als Hauptprod. ein Öl vom $Kp._{11}$ 88—89° isolieren, dessen Geruch und spez. Gew. (0,8799 bei 19,5°) von dem des Acetophenons verschieden waren; daß es sich hierbei im wesentlichen um den *ungesättigten Äther* $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH_2$ handelte, ging aus der Feststellung hervor, daß mit Jod + HgO in A. quantitative Addition [wohl zur Verb. $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot J$] eintrat u. beim Erhitzen mit alkoh. HCl eine allerdings nicht vollständige Verwandlung in *Acetophenon* erfolgte. — Als der *Äthylglykolchlorhydrinäther* $C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2Cl$ 15 Stdn. mit der gleichen methylalkoh. KOH gekocht wurde, spalteten sich 77% der Theorie des Halogens ab; wahrscheinlich war auch in diesem Fall ein ungesättigter Äther [$C_2H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH_2$] entstanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1889—93. 13/6. [25/5.] Berlin. Privatlab. von Dr. HOERING.) STELZNER.

P. Hoering und **F. Baum**, *Notiz über die chlorierende Wirkung des Phosphorpentachlorids und die Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbonylverbindungen*. Wird *Isosafrol* (I.) 2 Stdn. mit PCl_5 + PCl_3 gelinde erwärmt, so entwickeln sich 2 Mol. HCl, u. es bildet sich, neben einem schweren, noch nicht untersuchten Öl, ein gelbes, erstickend riechendes Pulver; dasselbe zischt beim Übergießen mit W. auf u. verwandelt sich, während H_3PO_4 und HCl in Lsg. gehen, in eine bröckliche M. Aus Bzl. umgel., stellte dieses wahrscheinlich mit *Diisosafrol* identische Prod., Nadeln vom F. 140 bis 141° dar. — *Bz-Di-* und *-Tribromisosafrol* liefern dagegen mit PCl_5 auf 120 bis 130° (am besten unter Zusatz von PCl_3 als Lösungsmittel erwärmt) die entsprechenden Dihalogenide; das PCl_5 wirkt demnach hier wie freies Chlor, u. ebenso konnten auch mit PBr_5 die analogen Additionsprodd. wie mit Brom gewonnen werden. In allen Fällen entstanden schwer trennbare Gemische von Stereoisomeren; die Konstitution der Dihalogenide wurde jedoch durch Umwandlung in die Isosafroloxyde sichergestellt. — *Bz-Dibromisosafroldichlorid*, $CH_2O_2 : C_6HBr_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$. Krystalle aus Bzl.; F. 97—99°; Ausbeute gering. — *Bz-Tribromisosafroldichlorid*, $C_{10}H_7O_2Cl_2Br_3$. Das Rohprod. schm., aus Bzl. krystallisiert, bei 134—145° u. ging beim Behandeln mit $NaOC_2H_5$ nicht vollständig in Lsg.; der in A. wl. Rest, dessen F. zwischen 170—171° u. 176—177° lag, stellte das erwartete Dichlorid dar. Die Verb. ist gegen sd. W. recht beständig, verliert aber mit $NaOC_2H_5$ 1 Mol. HCl unter B. eines ll., bei 90—90,5° schm. Körpers (derbe, glasige Krystalle aus niedrigsd. Lg.). — Bei 2-stdg. Kochen mit Na-Acetat in Eg. lieferte das Dichlorid ein Acetylderivat, das mit alkoh. KOH leicht KCl abspaltete und in *Bz-Tribromisosafroloxyd* (II.) überging.

I. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ II. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6Br_2 \cdot CH\underset{O}{<}CH \cdot CH_3$

Die Einw. des PCl_5 erstreckt sich jedoch bei den bromierten Isosafrolen nicht bloß auf die Seitenkette, sondern auch auf die CH_3-Gruppe, so daß aus den sehr kompliziert zusammengesetzten Prodd. nur kleine Mengen von Dihalogeniden zu isolieren sind. Vff. wandten sich deshalb dem einfacher konstituierten *Piperonal* (III.) zu, in der Hoffnung, gleichzeitig den Verlauf der FITTIG-REMSENschen Umwandlung dieser Carbonylverb. in den Protocatechualdehyd, $(HO)_{3,4}C_6H_3CHO$, aufklären zu können. Unter Anwendung von PCl_5 oder des ähnlich, jedoch weit weniger energisch wirkenden *Thionylchlorids* erhielten sie hierbei *Piperonylchlorid* (IV.) vom F. 59° u. daraus mit PCl_5 bei 110—120° das *Dichlorpiperonylchlorid* (V.)

III. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CHO$ IV. $CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CHCl_2$ V. $CCl_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CHCl_2$

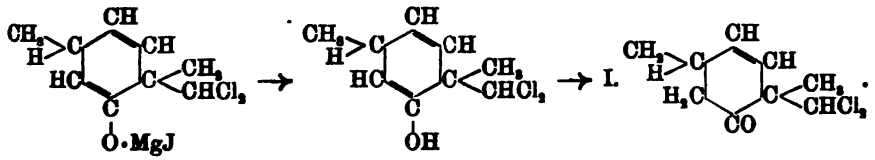
vom $Kp._{18}$. 163°. — Da inzwischen jedoch die Arbeiten von BARGER (Journ. Chem.

Digitized by Google

Soc. London **93**. 563. 735; C. **1908**. I. 1689. 2035) u. DELANGE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 509; C. **1908**. I. 2037) über den gleichen Gegenstand erschienen sind, so beschränken sie sich auf die Mitteilung, daß aus *Benzaldehyd* und $SOCl_2$ in quantitativer Menge *Benzylchlorid* und aus *Salicylaldehyd* mit diesem Chlorid wie auch mit PCl_5 *Disalicylid* erhalten wurde. *Anisaldehyd* lieferte das nicht völlig zu reinigende, sehr unbeständige *Anisalchlorid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, vom Kp_{14}. 125 bis 130°. Aus *Acetaldehyd* und *Paraldehyd* wurde kein Äthylidenchlorid, sondern ein schwer trennbares, bei 118—125° sd. Gemisch erhalten; das in lebhafter Rk. aus dem *Aceton* entstehende Prod. zers. sich bei der Dest. und enthielt kein 2,2-Dichlorpropan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1914—18. 13/6. [25/5.] Berlin. Privatlab. von Dr. HOERING.) STELZNER.

K. Auwers und **M. Hessenland**, *Synthese von Pulenonderivaten aus o-Kresol.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3748; C. **1907**. I. 41.) 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol liefert durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Ä. ein indifferentes Öl, welches man anfangs für ein Oxyd hielt. Während auf oxydativem Wege sich kein Einblick in die Konstitution gewinnen ließ, gelang es den Vff., durch Reduktion, und zwar mit Zinkstaub und Essigsäure, eine Verb. $C_9H_{14}O$ zu erhalten, die sich als Keton erwies. Trotzdem mit der Reduktionsflüssigkeit tagelang gekocht werden muß, ist es unwahrscheinlich, daß das ursprüngliche Chlorderivat hierbei eine molekulare Umlagerung erleidet; durch dreitägiges Kochen mit Essigsäure allein tritt jedenfalls keinerlei Veränderung ein. Somit folgt aus der Ketonnatur des Reduktionsprod., daß auch der primäre Körper ein Keton ist; das Nichtreagieren des Letzteren mit Semicarbazid erklärt sich durch sterische Hinderung, welche hauptsächlich von der in o-Stellung befindlichen Gruppe $\cdot CHCl_2$ ausgeübt wird. Sobald diese zu Methyl reduziert ist, erhält die Carbonylgruppe ihre Reaktionsfähigkeit zurück.

Mit Rücksicht auf die Unterss. von KOHLER läßt sich der ganze, quantitativ verlaufende Prozeß durch die folgende Formelreihe wiedergeben:



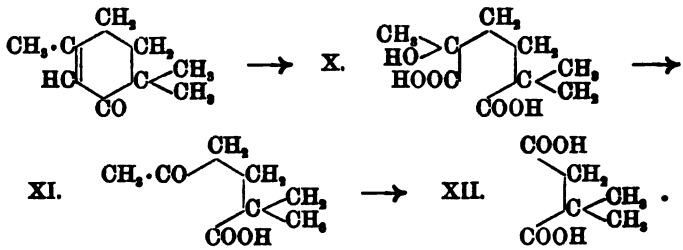
Wegen der Verwandtschaft mit dem von WALLACH dargestellten Pulenon kann man den chlorfreien Körper kurz als ein β,γ-Pulenenon (1,4,4-Trimethylcyclohexen-5-on-3) bezeichnen. Chemische wie physikalische Eigenschaften sprechen für die Richtigkeit obiger Formeln. Als ungesättigte Ketone ohne konjugierte Doppelbindungen zeigen beide Körper die normale Mol.-Refr. und Dispersion; bei der Reduktion mit Na u. A. geht die Rk. nur bis zur B. eines ungesättigten Alkohols $C_9H_{16}O$, eines β,γ-Pulenenols. Auch bei dieser Verb. sind molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen normal; durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. wird das β,γ-Pulenenol zurückgebildet.

Durch Einw. k., kons. H_2SO_4 geht das gechlorte β,γ-Pulenenon in einen isomeren Körper über, der, ebenso wie sein Reduktionsprod., gleichfalls Keton ist. Das letztere Keton ist isomer mit dem erwähnten Pulenenon und kann auch aus diesem durch Einw. starker H_2SO_4 erhalten werden. Aus den optischen Eigenschaften dieser durch Umlagerung entstandenen Ketone (Mol.-Refr. und Dispersion zeigen Exaltation) ersieht man, daß eine Verschiebung der C-Doppelbindung in die zur Doppelbindung des Carbonyls konjugierte Lage stattgefunden hat. Auch das

Digitized by Google

chemische Verhalten bestätigt dieses Ergebnis; der Körper wird im Gegensatz zum β,γ-Pulenenon, durch Na u. A. zu einem gesättigten Alkohol $C_9H_{16}O$ reduziert. Außerdem liefert das umgelagerte, chlorierte Keton bei der Reduktion, namentlich mit Natriumamalgam und Essigsäure, ein bimeres Reduktionsprod., was nach HARRIES charakteristisch ist für die α,β-ungesättigten, cyclischen Ketone. — Durch Einw. von $KMnO_4$ in wss. Aceton auf das gechlorte Keton erhält man ein Ketoglykol, entstanden durch Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die Doppelbindung.

Der Nachweis dafür, daß durch die Einw. der H_2SO_4 außer der Verschiebung der Doppelbindung keine weitergehende Umformung des Moleküls eingetreten ist, ließ sich führen durch die Feststellung des Oxydationsverlaufs bei dem chlorfreien Keton. Beim Behandeln desselben mit $KMnO_4$ entstehen, je nach den Bedingungen in wechselnder Ausbeute, α,α,α'-Trimethyl-α'-oxyadipinsäure und α,α-Dimethyl-γ-acetbuttersäure, welch letztere man durch Bromlauge in α,α-Dimethylglutarsäure überführen kann:



In dem umgelagerten chlorfreien Keton liegt also das α,β-Pulenenon vor; der aus ihm durch Reduktion mit A. + Na erhaltene gesättigte Alkohol $C_9H_{16}O$ muß infolge dessen mit dem WALLACHschen Pulenol identisch sein, was sich auch hat nachweisen lassen. Kp. und D. der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper stimmen überein. Das Semicarbazon des durch Oxydation mit BECKMANNscher Mischung erhaltenen Pulenons schm. konstant bei 176—177°; der F. des aus dem WALLACHschen Prod. hergestellten Semicarbazons ließ sich dagegen nicht über 172—173° steigern, wahrscheinlich, weil bei der Darst. neben Pulenon kleine Mengen eines anderen Ketons entstehen, das nur schwierig vollkommen zu beseitigen ist. Trotzdem ist an der Identität der Präparate nicht zu zweifeln, zumal da der F. des Gemisches keine Depression zeigt und da beide Ketone durch H_2CrO_4 zu α,α,α'-Trimethyladipinsäure oxydiert werden.

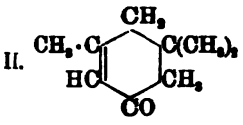
In einer Zusammenstellung geben Vff. einen Überblick über die bis jetzt bekannten einfacheren Glieder der Gruppe des Pulenons. — Mit der Darst. der beiden Pulenenone ist die Zahl der sicher bekannten Trimethylcyclohexenone auf 5 gestiegen: α,β-Pulenenon, *Isoacetophoron*, *Isocampherphoron*, *Cyclogeraniolon* und β,γ-Pulenenon; Formel, Kp., Kp_{15}, Mol.-Refr. und F. des Semicarbazons dieser Körper sind in einer Tabelle zusammengestellt. Ob die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate von Isoacetophoron, dessen Konstitution nun feststeht (Formel II.), einheitlich sind, oder Gemische der beiden Isomeren darstellen, ist nicht sicher; immerhin lassen die physikalischen Daten erkennen, daß es sich zum allergrößten Teil um ein Trimethyl-α,β-cyclohexenon handelt. — Wie die Tabelle zeigt, sinkt der Kp. mit dem Näherücken der Methylgruppen an das Carbonyl; doch übt in dieser Beziehung die Lage der Doppelbindung einen weit stärkeren Einfluß aus. — Weitere Tabellen geben einen Überblick über die bekannten Trimethylhexanone (Pulenon, *Dihydroisoacetophoron*, *Trimethylcyclohexanon aus α,β',β'-Trimethylpimelinsäure*, *Dihydrocyclogeraniolon* u. *Trimethylcyclohexanon aus α,α',β-Trimethylpimelinsäure*), sowie über die Trimethylhexanole (Pulenol, *Dihydroisoaceto-*

Digitized by Google

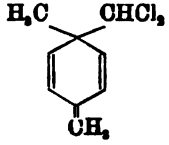
phorol, *Dihydrocyclogeraniolol* und *α,α',β-Trimethylcyclohexanol*). — Im Gegensatz zum Dichlor-*β,γ*-pulenenon vereinigt sich das Umlagerungsprod. desselben, die *α,β*-Verb., mit einem zweiten Molekül Methylmagnesiumjodid; durch Zers. mit verd. S. liefert das Rk.-Prod. eine Substanz der Formel $C_{10}H_{16}OCl_2$, höchstwahrscheinlich ein zweifach gechlortes Tetramethylcyclohexanon. — Das chlorfreie *α,β*-Pulenenon liefert mit GRIGNARDschem Reagens verschiedene Verbb.; jedenfalls das Gemisch eines Ketons $C_{10}H_{18}O$ und eines KW-stoffs $C_{10}H_{16}$. — Das *p-Methyldichlormethyldihydrobenzol* gibt bei der gleichen Behandlung, wie früher bereits beobachtet wurde, nur tertiären Alkohol. — Überhaupt nicht reagiert mit Methylmagnesiumjodid das *Semibenzolderivat* der Formel III.

Das Ausgangsmaterial *o-Methyldichlormethyldihydrobenzol* gewinnt man durch Einw. von h., wss. NaOH auf o-Kresol in Chlf.; zur Reinigung wird das Rohprod. im Vakuum destilliert. — *Dichlor-β,γ-pulenenon*, $C_9H_{12}OCl_2$ (I.), aus 2-Methyl-2-dichlormethyl-1-ketodihydrobenzol und Methylmagnesiumjodid und Zers. durch Eiswasser. Wird durch k., konz. H_2SO_4 umgelagert, dagegen bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 oder 80%iger Essigsäure unverändert zurückgewonnen; auch HCl ist auf die Lsg. in Eg. ohne Einw. — Durch mehrtägiges Kochen mit Zinkstaub in ca. 80%iger Essigsäure entsteht *β,γ-Pulenenon*, $C_9H_{14}O$ (IV.); wasserhelles, an-

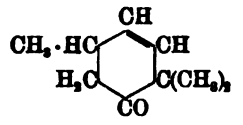
II.



III.



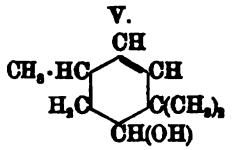
IV.



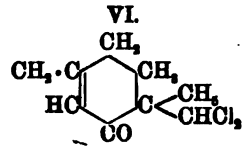
genehm pfefferminzartig riechendes Öl; Kp.$_{757}$ 172—174°; Kp.$_{16}$ 63—65°; D.$^{17,7}_4$ 0,9055; $n_D^{17,7}$ = 1,455 82. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, glänzende, lanzettförmige Nadeln aus verd. Methylalkohol oder Bzl. + Lg.; F. 129°; ll. — Durch Reduktion mit Na u. A. geht das Keton über in das *β,γ-Pulenenol*, $C_9H_{16}O$ (V.); wasserhelles, leicht bewegliches Öl von erfrischend pfefferminzartigem Geruch; Kp.$_{754}$ 189°; Kp.$_{15}$ 82—85°; D.$^{18,5}_4$ 0,9209; $n_D^{18,5}$ = 1,473 98; wird durch $KMnO_4$ schon bei 0° heftig oxydiert; H_2CrO_4 verwandelt in das Keton zurück. — Trägt man Dichlor-*β,γ*-pulenenon unter Kühlung in die etwa 10-fache Menge konz. H_2SO_4 ein, läßt die dunkelbraunrote Lsg. 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und gießt dann auf Eis, so ist das erstarrende Rk.-Prod. fast reines *Dichlor-α,β-pulenenon* (VI.). Große, durchsichtige, monokline, tafelförmige Krystalle aus niedrig sd. PAe. oder beim langsamen Erstarren größerer Mengen geschmolzener Substanz; F. 40—41°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln; Kp.$_9$ 141—143°; Kp.$_{21}$ 159—160°; Kp.$_{750}$ 278—279°; D.$^{20}_4$. 1,222; Mol.-Refr. 51,68. In trockenem CS_2 wird 1 Mol. Brom angelagert.

1,1,4-Trimethyl-4-dichlormethylcyclohexanon-3, $C_{10}H_{16}OCl_2$ (VII.), durch Einw.

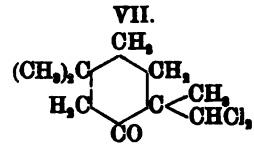
V.



VI.



VII.



von Methylmagnesiumjodid auf Dichlor-*α,β*-pulenenon in absol. A. und Zers. mit verd. Säure; glänzende, kleine, kurze Prismen aus PAe.; F. 73°; im allgemeinen ll. — Trägt man fein gepulvertes $KMnO_4$ in kleinen Portionen in die Lsg. von Dichlor-*α,β*-pulenenon in Aceton + W. bei —5 bis +5° ein und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen von verd. H_2SO_4 dafür, daß die Fl. stets schwach sauer reagiert, so erhält man *1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1,2-dioxycyclohexanon-3*,

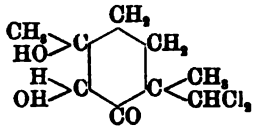
Digitized by Google

$C_9H_{14}O_2Cl_2$ (VIII.). Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. H_2O aus h. W. in kleinen, derben Krystallen (auch aus stark verd. Methylalkohol krystallisierbar); schm. bei 70°, erstarrt dann wieder und schm. zum zweiten Male gegen 113°; ll. in Eg. und A.; zll. in Bzl.; schwerer l. in Lg.; verliert das Krystallwasser auf dem Wasserbade rasch, über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur in 1—2 Tagen. Die wasserfreie Verb. gewinnt man aus Lg. bei langsamem Verdunsten in diamantglänzenden, flächenreichen, zugespitzten Krystallen; F. 113—114°; ll. in den meisten Mitteln; kocht man mit W. auf, so fällt wieder die wasserhaltige Substanz. Wss. Laugen nehmen den Körper schon in der Kälte auf, spalten aber sofort HCl aus ihm ab; Sodalsg. wirkt erst in der Hitze ein; auch mit Pyridin kann man auf 50° erwärmen, ohne daß Veränderung eintritt. — *Monobensoat*, $C_{16}H_{18}O_4Cl_2$, durch 5—6-stdg. Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur; glasglänzende, flache Nadeln und Blättchen aus 50%iger Essigsäure oder aus einem Gemisch von Bzl. und Lg.; F. 182—183°; ll. in Eg.; zll. in A.

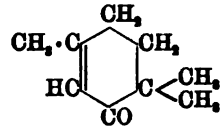
α,β-Pulenenon, $C_9H_{14}O$ (IX.), durch 4—5-tägiges Behandeln von Dichlor-*α,β*-pulenenon mit Zinkstaub u. Essigsäure, oder aus *β,γ*-Pulenenon durch Umlagerung mittels H_2SO_4; wasserhelles Öl von angenehm ätherischem, an Krauseminze erinnernden Geruch; $Kp._{752}$ 208°; $Kp._{15}$ 86—88°; $D.^{16,5}_4$ 0,9317; $n_D^{16,5}$ = 1,479 58. — *Semicarbason*, $C_{10}H_{17}ON_3$; flache, glasglänzende Prismen aus verd. oder reinem Methylalkohol; F. 200—201°; ll. in h., zll. in k. Methylalkohol. — Durch Oxydation des Ketons mit $KMnO_4$ in W. bildet sich hauptsächlich *α,α,α'-Trimethyl-α'-oxyadipinsäure*, $C_9H_{16}O_5$ (X.); schlecht ausgebildete Krystalle aus W. beim Verdunsten; F. 145—148°; sll. in W.; fast unl. in Bzl. — $Ag_2 \cdot C_9H_{14}O_5$, weißer, gallertartiger Nd.; sl. in k. W. Die S. wird durch 1-stdg. Kochen mit HJ in Trimethyladipinsäure verwandelt. — Führt man die Oxydation des *α,β*-Pulenenons mit $KMnO_4$ in wss.-acetonischer Lsg. durch, so entsteht im wesentlichen *α,α-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure*, $C_8H_{14}O_3$ (XI.); derbe, glasglänzende, durchsichtige Krystalle aus viel Lg. beim Verdunsten; F. 49—50°. — *Semicarbason*, glänzende, derbe Krystalle aus wenig Methylalkohol; F. 169°. — Die Säure liefert beim Behandeln mit Bromlauge *α,α-Dimethylglutarsäure* (XII.), F. 79—80°.

Wird *α,β*-Pulenenon mit Na u. sd. A. reduziert, so bildet sich *Pulenol* (XIII.);

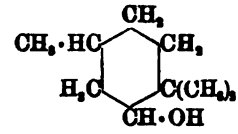
VIII.



IX.

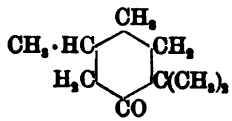


XIII.

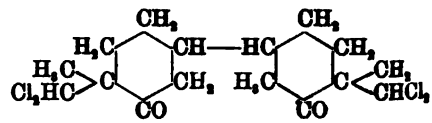


in demselben noch vorhandene Verunreinigungen zerstört man durch Oxydation mit $KMnO_4$; $Kp._{748}$ 185—187°; $Kp._{28}$ 90—92°; $D.^{16,5}_4$ 0,9082; $n_D^{16,5}$ = 1,463 19; Geruch krauseminzartig. — H_2CrO_4 oxydiert zu *Pulenon* (XIV.); $Kp._{750}$ 180—182°; $Kp._{20}$ 90—92°; wird in der Kälte von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — *Semicarbason*, $C_{10}H_{19}ON_3$, derbe, glasglänzende Prismen; F. 176—177°. — Das gechlorte *α,β*-Pulenenon liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure neben dem flüchtigen Pulenenon ein *bimeres Reduktionsprodukt des Dichlor-α,β-pulenenons*, $C_{18}H_{28}O_2Cl_4$ (XV.). In annähernd quantitativer Ausbeute erhält man die Substanz,

XIV.



XV.



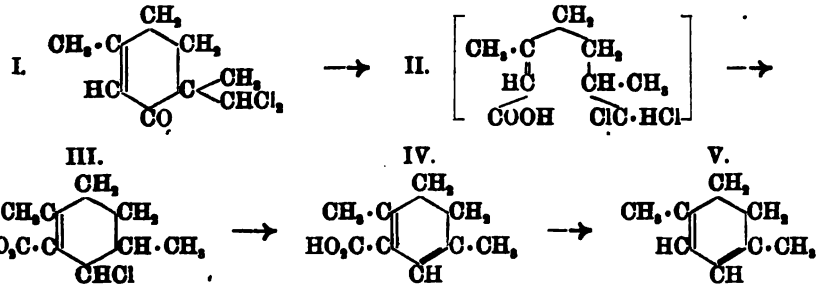
wenn man mit Natriumamalgam in A. + Eg. bei 0—10° arbeitet; feine, seiden-

Digitized by Google

glänzende Nädelchen aus Bzl.; F. unscharf 215—225°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1790—1816. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

K. Auwers u. M. Heessenland, *Umwandlung eines Dichlor-α,β-pulenenons in ein Δ^{1,3}-Dihydro-p-xylol.* Die im vorigen Referat beschriebenen Pulenonderivate liefern durch Einw. von Alkalien Ketone, chlorhaltige und chlorfreie SS. und KW-stoffe. — Auf das Dichlor-α,β-pulenenon, $C_9H_{12}OCl_2$, wirkt alkoh. KOH zunächst ringsprengend; die hierbei vermutlich entstehende zweifach gechlorte Säure konnte jedoch, wegen ihrer Unbeständigkeit, nicht isoliert werden. Das erste faßbare Rk.-Prod. ist eine einbasische, ungesättigte Säure, $C_9H_{13}O_2Cl$, die unter Abspaltung von HCl leicht in die Säure $C_9H_{12}O_2$ übergeht. Daneben bildet sich regelmäßig, in größerer oder geringerer Menge, ein KW-stoff C_9H_{12}; die gleiche Substanz liefert auch die Säure $C_9H_{12}O_2$, wenn man sie mit verd. Mineralsäure oder Oxalsäure kocht oder für sich erhitzt. — Der KW-stoff hat sich als ein Dihydroderivat des p-Xylols erwiesen; er gab bei der Nitrierung die beiden Dinitro-p-xylole, schließlich Trinitro-p-xylol. Entsprechend liegt in der chlorfreien S. eine Dihydro-p-xylylsäure vor; denn man erhält Isoxylylsäure [1,4-Dimethylbenzoesäure-(2)], wenn man an den Ester 1 Mol. Br anlagert und dann mit alkoh. KOH kocht.

Der KW-stoff zeigt ein abnorm hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, doch muß man die Unters. mit frisch dargestelltem Körper ausführen, da derselbe, auch im reinen Zustand, sich bald zu polymerisieren beginnt. — Aus der beobachteten Exaltation ist zu schließen, daß die beiden Doppelbindungen sich in konjugierter Lage befinden. Die Entscheidung darüber, welche von den beiden möglichen Formeln dem KW-stoff zukommt, brachte die Oxydation mit $KMnO_4$. Da hierbei neben Aceton Acetonylaceton (mittels p-Nitrophenylhydrazin) festgestellt wurde, so ist der KW-stoff 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3); der Weg, der zu ihm vom α,β-Pulenenon führt, läßt sich mithin durch folgende Formelreihe bezeichnen:



Von den bis jetzt beschriebenen Dihydroxylolen stellen Vff. Formel, D. und Kp. in einer Tabelle zusammen; es sind: 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4), 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,5), Dihydro-o-xylol, 1,3-Dimethylcyclohexadien-(1,3), 1,3-Dimethylcyclohexadien-(4,6), 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3) und Dihydro-p-xylol (v. BAEYER).

Monochlortetrahydro-p-xylylsäure [*1,4-Dimethyl-3-chlor-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure-(2)*], $C_9H_{13}O_2Cl$ (III.); man läßt zu Dichlorpulenenon (I.) in h. A. allmählich eine konz., alkoh. Lsg. von KOH tropfen u. kocht zum Schluß ¼ Stunde. Feine, weiße Nädelchen vom F. 141,5° aus niedrig sd. PAe.; in den meisten Mitteln ll. Die S. bildet sich auch bei längerem Stehen von Dichlorpulenenon mit alkoh. KOH bei Zimmertemperatur. — Erwärmt man dagegen mit einem größeren Überschuß KOH in A., so entsteht in befriedigender Ausbeute *Δ^{1,3}-Dihydro-p-xylylsäure* [1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3)-carbonsäure-(2)], $C_{10}H_{14}O_2$ (IV.). Die Reinigung ge-

Digitized by Google

schieht über Ag-Salz und Ester. Glasglänzende, derbe, flache Platten aus niedrig sd. PAe. bei langsamer Verdunstung; F. 40—42°; im allgemeinen sll. Mit Wasserdämpfen ist die S. unzers. flüchtig. Beim Kochen in mineralsaurer, oxalsaurer oder alkal. Lsg. entsteht Dihydroxylol. Erhitzt man die Substanz für sich, so beginnt gegen 155° die Zers.; 20° höher ist die Entw. von CO_2 sehr lebhaft. In CS_2 wird 1 Mol. Br addiert. — $Ag \cdot C_9H_{11}O_2$, sehr lockeres Pulver, das sich rasch dunkel färbt.

Kocht man das Ag-Salz in Äther mit CH_3J, so erhält man den *Methylester*, $C_{10}H_{14}O_2$; leicht bewegliches Öl, daß sich allmählich polymerisiert und dickflüssiger wird; $Kp_{.10}$ 79—81°; wird durch $^1/_4$-stünd. Kochen mit alkoh. Lauge verseift. — Wie die S., addiert auch der Ester 1 Mol. Br; dieses Anlagerungsprod. liefert beim Behandeln mit sd. alkoh. KOH eine gesättigte, bromfreie Säure, die *p-Xylylsäure*, Krystalle aus Wasser; F. 131—133°. — Zur Gewinnung des *$\Delta^{1,3}$-Dihydro-p-xylols*, C_8H_{12} (V.), verfährt man wie bei der Darst. der Dihydro-p-xylylsäure, nur übersättigt man die h., alkal. Fl. (nach dem Durchblasen von Wasserdampf) mit verd. H_2SO_4 oder besser Oxalsäure und leitet zum zweiten Male Wasserdampf hindurch. Wasserhelles, leicht bewegliches, angenehm äth. riechendes Öl, das sich, namentlich im feuchten Zustande, rascher polymerisiert als der Dihydroxylylsäuremethylester; Kp. 135—138°; $D.^{18}_4$ 0,8314; $D.^{20}_4$ 0,830; n_D^{19} = 1,47966. In kons. H_2SO_4 löst sich der KW-stoff mit orangeroter Farbe, in alkoh. H_2SO_4 rein gelb; die Lsg. in Acetanhydrid + wenig H_2SO_4 ist anfangs rötlich und wird dann gelb. — Trägt man den KW-stoff unter Eiskühlung in $HNO_3 + H_2SO_4$ ein, läßt 10 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt 1 Stde. und kocht schließlich 1—2 Min., so erhält man beim Eingießen in W. ein Gemisch der beiden *Dinitro-p-xylole;* bräunlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol; F. 95—99°. — Durch abermaliges Erwärmen dieses Prod. mit $HNO_3 + H_2SO_4$ entsteht *Trinitro-p-xylol*, $C_8H_7O_6N_3$; F. 136—139°. — Beim Behandeln des Dihydroxylols in W. mit $KMnO_4$ bei 0° bildet sich neben Aceton *Acetonylaceton*. Durch p-Nitrophenylhydrazin fallen beide Ketone als gelber Nd., dem man durch sd. A. die niedriger schm. Verb. mit Aceton entzieht. Der Rückstand, die *p-Nitrophenylhydrazinverb. des Acetonylacetons* (Osazon), $C_{18}H_{20}O_4N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_3$, bildet sternförmig verwachsene, spitze, orangefarbene Krystalle aus sd. Amylalkohol oder h. Essigester + PAe.; F. 210—212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1816—27. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

K. Auwers, *Bemerkung über das optische Verhalten von Cyclohexadienderivaten.* Die bewährte BRÜHLsche Regel, daß Verbb., in welchen direkt aneinander stoßende, konjugierte, ungesättigte Gruppen enthalten sind, in bezug auf Mol.-Refr. und, in noch stärkerem Grade, auf Moldispersion Exaltationen zeigen, scheint beim Dihydroxylol und dessen Carbonsäure (vgl. das vorige Ref.) nur in beschränktem Maße Geltung zu haben. Auch die Arbeiten anderer Forscher erwecken den Anschein, als ob bei den einfacheren Cyclohexadienen jene Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten nicht beständen. Als Beleg stellt Vf. 6 Dihydrobenzole mit konjugierten Doppelbindungen und deren optische Daten in einer Tabelle zusammen: Cyclohexadien-(1,3); 1-Methylcyclohexadien-(1,3); 1,1-Dimethylcyclohexadien-(2,4); 1,3-Dimethylcyclohexadien-(1,3); 1,3-Dimethylcyclohexadien-(4,6) und 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3). Nur zwei der genannten Verbb. weisen Exaltation auf. Wenn auch, wegen der Umlagerungsfähigkeit der Substanzen, in manchem Falle die Konstitution noch zweifelhaft ist, so kann man doch nicht allen optisch normalen Verbb. andere Strukturformeln geben; es fragt sich also, ob die Regel hier eine Ausnahme erleidet, oder ob die optischen Bestst. nicht einwandfrei sind. — Auf den störenden Einfluß der sehr leicht eintretenden Polymerisation wurde schon im vorigen Ref. hingewiesen; und so ist anzunehmen, daß auch andere Substanzen,

Digitized by Google

trotz anscheinender Reinheit, nicht mehr völlig unverändert waren, als sie zur optischen Unters. gelangten. Optische Konstanten und D. sollten unmittelbar nach der Darst. bestimmt werden; eine Revision mancher Angaben unter diesem Gesichtspunkt wäre erwünscht. — Bei dem *Methylester der Dihydro-p-xylylsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, wurden indessen bisher, trotz aller Vorsichtsmaßregeln, nur völlig normale Werte für die Mol.-Refr. und nur wenig erhöhte für die Dispersion erhalten, ein Widerspruch, der noch der Aufklärung bedarf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1828—31. 13/6. [12/5.] Greifswald. Chem. Inst.) JOST.

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Chem.-Ztg. **32**. 473—75. 13/5. 486—87. 16/5. 493—95. 20/5. 517 bis 519. 27/5.) BLOCH.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle.* (*Über Elemicin und Isoelemicin*). In der voraufgegangenen Mitteilung über das *Manila-Elemi* (S. 63) hat Vf. nachgewiesen, daß in den hochsd., spez. schweren Anteilen des aus diesem Harz mittels Wasserdampf isolierbaren Öles sich eine *Elemicin* genannte Verb. befindet, die ebenso wie ihr jetzt als „*Isoelemicin*" bezeichnetes, bei der Einw. von Natrium entstehendes Umwandlungsprod. von $KMnO_4$ zu Trimethylgallussäure oxydiert wird. Um nun die Frage zu entscheiden, ob die bei letsterer Rk. zu Carboxyl verbrennende ungesättigte Seitenkette ein Allyl- oder Propenylrest (ev. auch eine noch längere ungesättigte Kette) ist, hat Vf. das Elemicin und dessen Isomeres mit Ozon in Bzl. bei Ggw. von etwas W. oxydiert. — Hierbei lieferte das Elemicin, neben kleinen Mengen *Trimethylhomogallusaldehyd*, $(CH_3O)_3^{3,4,5}C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Kp.$_{10}$ 162—165°; F. des Semicarbazons 188°), die *Trimethylhomogallussäure*, $C_{11}H_{14}O_5$, vom F. 119—120°. Die Doppelbindung in der Seitenkette des Elemicins muß demnach in β, γ-Stellung stehen, mithin eine Allyl- (ev. auch Butenylgruppe) vorhanden sein. Unter der Einw. von Natrium verschiebt sich diese Doppelbindung in die α, β-Stellung, denn das Isoelemicin lieferte bei der Behandlung mit Ozon den vor kurzem von MAUTHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 920; C. **1908** I. 1623) synthetisch dargestellten *Trimethylgallusaldehyd*, $(CH_3O)_3^{3,4,5}C_6H_2 \cdot CHO$; F. 75°, Kp.$_{10}$ 163—165°; F. des *Semicarbazons* 218°. Das *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_3 : N \cdot OH$ (F. 82—84°; Kp.$_{10}$ 198—200°) geht bei $^1/_2$ stdg. Kochen mit Acetanhydrid in *Trimethylgallussäurenitril*, $C_{10}H_{11}O_3N$, über; F. 93°; Kp.$_{10}$ 180—185°; liefert bei der Verseifung Trimethylgallussäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1918—21. 13/6. (Ende Mai) Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Daufresne u. Flament, *Über den linksdrehenden Bestandteil des Esdragonöles.* (Forts. von Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 11; C. **1908**. I. 1057.) Der in den höher sd., bei der Dest. W. verlierenden u. verharzenden Fraktionen des Esdragonöles enthaltene linksdrehende Bestandteil läßt sich dieser Fraktion durch Na-Disulfit nahezu völlig entziehen. Wahrscheinlich handelt es sich um ein *Aldol*, vielleicht um eines der beiden folgenden: $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHO$ oder $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHO$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 656—58. 5/6. Paris. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

Ernest Goulding und **Russell George Pelly**, *Das flüchtige Öl der Blätter von Ocimum viride.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Wasserdampfdestillation der Blätter von Ocimum viride erhält man ein orangegelbes Öl, $D.^{15}_{15}$ 0,9115, $[\alpha]_D = +1°30'$, in allen Verhältnissen mit 90%ig. A. mischbar, das ungefähr aus 32% Thymol, 40% Alkoholen, 2% Estern und einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, Kp. 160—166°, $D.^{15}_{15}$ 0,8456, $[\alpha]_D = +0°10'$, besteht. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 63—64. 17/3.) FRANZ.

Digitized by Google

David Hooper, *Öl von Lawsonia alba Lamk.* Die Samen von Lawsonia alba Lamk., der *Hennapflanze* des westlichen Asiens, sind 1,5—2 mm lang, zimtbraun u. ohne ausgesprochenen Geruch und Geschmack; sie enthalten 10,6% Feuchtigkeit, 10,48% Öl (durch Ä. extrahiert), 5% Eiweißstoffe, 33,62% Kohlehydrate, 33,55% Faserstoff und 4,75% mineralische Bestandteile, gehören also nicht zu den eigentlichen ölliefernden Samen. Das aus ihnen gewonnene Öl ist dunkelgrün, wird bei 25,5° fest u. verdickt sich allmählich durch Oxydation; es hat die Jodzahl 121,63, die SZ. 127,45 u. ist, abgesehen von der Farbe, dem Mohnöl ähnlich. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 781. 13/6.) HELLE.

Lüppo-Cramer, *Über blaues Erythrosinsilber.* Setzt man bei der Ausfällung der Alkalisalze der Eosinfarbstoffe mit Silbernitrat Schutzkolloide (Gelatine, Gummi) zu, erhält man die Silbersalze in schönen kolloiden Lagg. *Erythrosin* (*Tetrajodfluoresceinnatrium*) gibt ein sehr feines Sol des Ag-Salzes, welches intensiver blau gefärbt ist als das Na-Salz und ähnlich den Ag-Haloiden einer Reifung zugänglich ist. Noch vollkommener ist die B. eines ganz rein blau gefärbten Erythrosinsilbers durch Reifung bei Ggw. von AgBr oder AgCl. Als optischer Sensibilisator läßt sich dieses nicht gut verwenden; wahrscheinlich sind nicht mehr im Solzustande befindliche Teilchen des gereiften Farbstoffs nicht mehr imstande, die Silberhaloide anzufärben. — Die *kolloiden Silbersalze von Fluorescein, Dibromfluorescein, Tetrabromfluorescein* (*Eosin*), *Rose bengale* (*Tetrajoddichlorfluorescein*) zeigten in Ggw. von kolloidem AgBr keine Reifung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 325 bis 326. Mai. Frankfurt a/M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER Akt.-Ges.) GROSCHUFF.

A. Bistrzycki u. **B. v. Siemiradzki**, *Über die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus sekundären und primären Carbonsäuren.* In Übereinstimmung mit früheren Befunden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 51; C. **1906**. I. 758) spalten die von den Vff. neu untersuchten sekundären Säuren beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 erhebliche Mengen Kohlenoxyd ab, meist ca. $^2/_3$—$^3/_4$ der berechneten Menge; der Prozeß verläuft, im Gegensatz zu den meisten tertiären SS., nie quantitativ und stets erst bei höherer Temperatur. Primäre SS. ergeben im allgemeinen sehr viel weniger CO; wo es in nicht unerheblicher Menge erhalten wurde (z. B. aus Isobutylessigsäure), scheint es durch tiefgreifende, wahrscheinlich oxydative Zers. der S. zu entstehen. — Aus *Diphenylessigsäure* entsteht mit rauchender H_2SO_4 (7% SO_3) bei Zimmertemperatur *Benshydryläther*, $C_{26}H_{22}O$ = $[(C_6H_5)_2CH]_2O$ (farblose, rhombische Täfelchen aus Lg., F. 109°), und *Benshydrol*.

Tetranitrodiphenylessigsäureäthylester, $[C_6H_2(NO_2)_2]_2CH \cdot CO_2C_2H_5$, wird erheblich schwerer als Diphenylessigsäure angegriffen; die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei ca. 150° schwarz, entwickelt aber erst bei ca. 200° erheblich CO und SO_2. — Etwa in demselben Maß wie die p-Oxydiphenylessigsäure entwickelt ihr *Dibromderivat*, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(C_6H_5)CO_2H$, mit konz. H_2SO_4 CO und SO_2 von ca. 160° ab. — *2,5-Dimethylhydratropasäure* gibt bei 140—160° CO neben SO_2. — *Hexahydrobenzoesäure* verkohlt mit H_2SO_4 von 135° ab u. entwickelt stark SO_2, wenig CO. — Dagegen verläuft bei der *Chinasäure* die CO-Abspaltung ganz glatt bei 45—200°. — *Campersäure*, die mit konz. H_2SO_4 bei 60—80° die monomolekulare Menge CO liefert, entwickelt bei weiterem Erhitzen bis ca. 200° nur noch sehr wenig, eine Bestätigung der Regel, daß durch eingetretene Sulfonierung der Substanz ihre Fähigkeit zur Abspaltung von CO in hohem Grade vermindert wird. — *Isobuttersäure* spaltet relativ viel CO ab (140—155°), *Diäthylessigsäure* etwas weniger, *n-Buttersäure* sehr wenig. — *n-Valeriansäure* gibt von 160° ab etwas SO_2, *Isovaleriansäure* von 155° an etwas CO, gleich darauf auch SO_2. — *n-Capronsäure* entwickelt von ca. 160° ab SO_2, erst nachher CO, während *Isobutylessigsäure* von

Digitized by Google

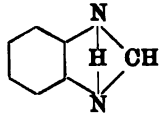
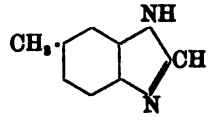
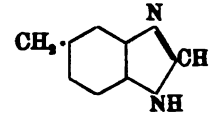
170° reichlich SO_2, von 190° ab CO liefert. — *Trichloressigsäure* zerfällt von 160° ab unter Entw. von CO und SO_2, destilliert dabei aber zum großen Teil aus der H_2SO_4 heraus. — Mit sd. Phenol gibt *Trichloressigsäure* kein CO (vgl. ANSELMINO, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **16**. 390; C. **1907**. I. 339), mit sd. Thymol von ca. 200° ab wenig CO neben HCl. — Zum Schluß wird die früher (l. c.) angeführte Literaturzusammenstellung über CO-Abspaltungen vervollständigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1665—72. 23/5. [6/5.] Freiburg, Schweiz. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Hans v. Liebig, *Darstellung von Benzilsäure.* Größere Mengen von Benzilsäure lassen sich bequem auf folgende Weise darstellen. Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben 100 g KOH und 200 g W. und nach Lsg. des KOH 200 g A. gesetzt und auf dem Wasserbade von Beginn des Siedens der Fl. noch 10 bis höchstens 12 Minuten erhitzt. Nach einigen Stunden werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit A. gewaschen, in 2 l W. gel., filtriert und sd. mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Läßt sich am besten aus sd. Bzl. umkrystallisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1644—45. 23/5. [21/4.] Gießen. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

Hans v. Liebig, *Tritancarbonsäuren* (*Tritan* = *Triphenylmethan; Tritansäure* = *Triphenylmethancarbonsäure*). Vf. findet, daß man eine Reihe von teils bekannten, teils unbekannten *Oxytritansäuren* oder deren Lactonen bequem darstellen kann, indem man *Benzilsäure mit Phenolen* ohne jeden Zusatz 1½—2 Stdn. auf 180—200° erhitzt und die Schmelzen mit W. und Sodalsg. extrahiert. In letzterer lösen sich die freien SS., während der Rückstand die Lactone darstellt. — *p-Oxytritansäure* aus Phenol und Benzilsäure. Daneben entstehen 10—20% *o-Oxytritansäurelacton*. — o-Kresol liefert *2-Oxy-3-methyltritansäurelacton*, $C_{21}H_{16}O_2$. Derbe Nadeln aus A., F. 136—137°. Daneben entsteht der *Phenoläther der 3-Methyl-4-oxytritansäure*, $C_{42}H_{34}O_5$. Krystalle aus Bzl. Sintert über 130°, bei 140—143° Aufschäumen, dann erstarrt die M. wieder und schm. bei 215°. — m-Kresol gibt *2-Methyl-4-oxytritansäure* und *2-Oxy-4-methyltritansäurelacton*. — p-Kresol liefert außer der p-Oxysäure und dem ebenfalls bekannten Lacton noch *2,2'-Methyl-4,4'-oxytritansäure-5,5'-äther*, $C_{42}H_{34}O_5$. Nadeln aus Bzl., F. 245°. Die Methyloxytritansäuren geben mit H_2SO_4 Gelb- bis Orangefärbung. Thymol gab neben der bekannten p-Oxysäure in geringer Menge *2-Oxy-3-methyl-6-isopropyltritansäurelacton*. Blättchen aus A., F. 124°. Färbt sich mit H_2SO_4 u. beim Schmelzen rot. Hydrochinon gab *2,5-Dioxytritansäurelacton*, F. 200—201°. Färbt sich mit H_2SO_4 gelb. — *2,5-Dimethoxytritansäuremethylester*, $C_{23}H_{22}O_4$ (Darst. Journ. f. prakt. Ch. [2] **72**. 151; C. **1905**. II. 1024). Graustichige Blättchen aus A., F. 133°. H_2SO_4 gibt Oliv-, dann Grünfärbung. — Brenzcatechin liefert *2,3-Dioxytritansäurelacton*. Krystalle aus A., F. 136°. H_2SO_4 gibt Gelbfärbung. — Guajacol liefert ein Gemenge von SS., hauptsächlich wahrscheinlich die bekannte *3-Methoxy-4-oxytritansäure*. H_2SO_4 löst mit roter Farbe. — Orcin gab *2,4-Dioxy-6-methyltritansäurelacton*, $C_{21}H_{16}O_3$. Vielseitige Krystalle mit Krystallbenzol aus Bzl., F. 177° (nach dem Trocknen bei 100°). — Pyrogallol gab *2,3,4-Trioxytritansäurelacton*, $C_{20}H_{14}O_5$. Krystalle aus Bzl., ll. in h. Sodalsg., F. 184°. H_2SO_4 gibt schwache Rosafärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1645—48. 23/5. [22/4.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

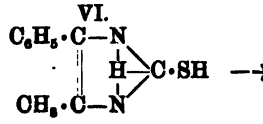
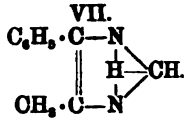
S. Gabriel, *Tautomerie in der Imidazolreihe.* Wie O. FISCHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 88; C. **1907**. I. 1052) nachgewiesen hat, ist das *Benzimidazol* virtuell tautomer, so daß ihm nur die Formel I. mit unbestimmter Stellung des H-Atoms zwischen den beiden N-Atomen gegeben werden kann, während erst beim Vorhandensein von Substituenten im Benzolkern eindeutige Formeln für die Isomeren, z. B. II. u. III. aufzustellen sind. — Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den

Digitized by Google

I.  II.  III. 

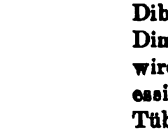
monocyclischen Imidazolen, denn aus dem *α-Aminopropiophenon* (IV.; BEHR-BERGOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1522; C. **97**. II. 205) und dem *α-Phenyl-α-aminoaceton* (V.; Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1152; C. **1908**. I. 1891) wurde nach dem Verf. von GABRIEL und PINKUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2203) mit Rhodanwasserstoff das gleiche *Methylphenylimidazolylmercaptan* (VI.) u. aus diesem mit HNO_2 dasselbe *Methylphenylimidazol* (VII.) gewonnen:

IV. $C_6H_5 \cdot CO$, $CH_3 \cdot CH \cdot NH_2$
V. $CH_3 \cdot CO$, $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH_2$

$+ HSCN =$ VI.  $\rightarrow$ VII. 

Das Mercaptan V. krystallisiert in Blättchen, die sich von etwa 260° ab rosa färben, bei ca. 280° sintern und bei 298—299° zu einer dunkelbraunen Fl. schm. — Das Imidazol VI. erhält man in Blättchen, die bei 183° sintern und bei 185° in eine braunviolette Fl. übergehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1926—28. 13/6. [30/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

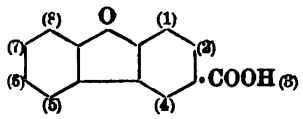
Carl Bülow und **Fritz Schaub**, *Über das 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron, das Lacton der Isopropylenmethyloxypyrazolcarbonsäure.* Die *Verb.* $C_8H_8O_2N_2$, welche zuerst von KNORR und ROSENGARTEN (LIEBIGs Ann. **279**. 242; C. **94**. II. 431) beschrieben worden ist und von BÜLOW u. LOBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 708; C. **1907**. I. 944) unter den pyrolytischen Zersetzungsprodd. des Bisacetessigesteroxalsäuredihydrazons erhalten wurde, ist neuerdings von L. WOLFF u. SCHREINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 550; C. **1908**. I. 1279) als das *„Lacton der Isopropylenmethyloxypyrazolcarbonsäure"* (s. Formel) erkannt worden. Die zweite, von BÜLOW u. LOBECK für die Verb. $C_8H_8O_2N_2$ in Betracht gezogene Konstitutionsmöglichkeit verliert dadurch ihre Berechtigung. Die Vff. schlagen für das Lacton die Bezeichnung *3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyron* vor. Diese Verb. wurde neben dem Dibenzoylhydrazin bei der Zerlegung des Acetessigesterbenzoylhydrazons erhalten. — Das *Acetessigesterbenzoylhydrazon*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, haben die Vff. ebensowenig wie CURTIUS und TRACHMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **51**. 166; C. **95**. I. 642) in krystallinischem Zustande erhalten. Es bildet sich beim Erhitzen von Benzoylhydrazin (8 g) mit Acetessigester (10 g) auf dem Wasserbade. Erhitzt man die so erhaltene Schmelze auf 130—140°, so erstarrt sie zu einer gelben M., aus der nach dem Umkrystallisieren aus A. die Nadeln des Dibenzoylhydrazins, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, von den derben Prismen des 3,4-Dimethyl-1,2-pyrazo-6,7-pyrons durch Schlemmen trennen lassen. — Letztere Verb. wird in 91% Ausbeute bei 6-stdg. Erhitzen von 1 g Benzoylhydrazid u. 4 g Acetessigester auf 175° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1945—47. 13/6. [30/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.



W. Borsche und **W. Bothe**, *Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds.* Wird eine Eg.-Lsg. des (rohen) Oxyds allmählich mit HNO_2 der D. 1,52 unter Umschütteln vermischt, so tritt unter Entw. von Stickstoffoxyd bald lebhafte Rk. ein, nach deren Ablauf man noch einige Minuten erwärmt; das mit A., in dem es nur

Digitized by Google

wl. ist, ausgekochte Rohprod. krystallisiert aus Eg. in Nädelchen vom F. 181—182° und ist ein *Mononitrodiphenylenoxyd*, $C_6H_4<O>C_6H_3 \cdot NO_2$. — Bei der Reduktion mit Sn + rauchender HCl liefert es das Zinndoppelsalz des zugehörigen *Aminodiphenylenoxyds* in perlmutterglänzenden Blättchen (aus verd. HCl), aus welchen man mit H_2S das salzsaure Aminodiphenylenoxyd als in W. wl. Blättchen gewinnt, die sich bei etwa 220° zers. Die freie Base schm. nach dem Umlösen aus verd. A. bei 94°. — Ihr *Diacetylderivat*, $C_{12}H_7O \cdot N(COCH_3)_2$, entsteht aus dem Chlorhydrat durch 1-stünd. Kochen mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat; Nadeln aus verd. A.; F. 83°. — *Benzoylaminodiphenylenoxyd*, $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot COC_6H_5$, durch Einw. von Benzoylchlorid auf die in Pyridin gel. Base gewonnen, bildet in A. l. Krystalle vom F. 201°. — Die Suspension des salzsauren Amins in *n*-HCl gibt mit Nitrit eine klare Lsg. von *Diphenylenoxyddiazoniumchlorid*, die bei Ggw. von freier S. auch gegen hohe Temperaturen sehr widerstandsfähig ist und deshalb durch Verkochen nicht in ein Oxydiphenylenoxyd verwandelt werden konnte, während sie in alkal. Lsg. mit Phenol glatt zum *Diphenylenoxydazophenol*, $C_6H_4<O>C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, gekuppelt werden konnte; rotbraune, bei 199° schm. Krystalle. — Als in die eiskalte Lsg. des Diazoniumchlorids langsam eine alkal. Lsg. von Natriumsulfit eingeführt wurde, schied sich das *diphenylenoxydazosulfosaure Natrium*, $C_{12}H_7O \cdot N:N \cdot SO_3Na$, als gelbes, aus h. W. umkrystallisierbares Krystallpulver aus, das sich durch Erwärmen mit Zinkstaub in schwach essigsaurer Fl. zu *diphenylenoxydhydrazinsulfosaurem Natrium*, $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$, reduzieren ließ. Aus diesem Salz entstand dann beim Aufkochen mit HCl das Chlorhydrat des *Hydrazinodiphenylenoxyds*, $C_{12}H_7O \cdot NH \cdot NH_2, HCl$; Blättchen aus verd. HCl; F. 225°. Die zugehörige freie Base ist ziemlich unbeständig; aus verd. A. scheidet sie sich in Blättchen vom F. 152° ab. — Beim Umsetzen mit KJ ergab das Diphenylenoxyddiazoniumchlorid das *Joddiphenylenoxyd*, $C_{12}H_7OJ$; gelbliche Blättchen aus Methylalkohol; F. 142°. — Mit Cuprocyanid bei 70° entstand *Cyandiphenylenoxyd*, $C_{12}H_7O \cdot CN$; Nädelchen aus Methylalkohol oder Essigsäure; F. 120°; wird durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoh. KOH zum K-Salz einer *Diphenylenoxydcarbonsäure* verseift. Die S. scheidet sich aus verd. A. in Nadeln vom F. 266° aus; ein identisches Prod. ist von GALEWSKY (LIEBIGS Ann. **264**. 191) durch Oxydation des *Acetodiphenylenoxyds*, $C_{12}H_7O \cdot CO \cdot CH_3$, mit Na-Hypochlorit erhalten worden. Falls nun die Annahme zutrifft, daß bei der Übertragung der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. auf das Diphenylenoxyd der Acylrest wie auch in anderen Ringsystemen in p-Stellung zum O-Atom tritt, so würde die Diphenylenoxydcarbonsäure nebenstehende Formel haben, und ebenso müßten die übrigen, in dieser Mitteilung beschriebenen Substanzen 3-Derivate des Diphenylenoxyds sein. — Leichter isolierbar als das dem Ausgangsmaterial in den physikalischen Eigenschaften zu nahe stehende Acetoderivat ist das mittels Benzoylchlorid + $AlCl_3$ darstellbare *Benzoyldiphenylenoxyd*, $C_{12}H_7O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln; F. 167—168°; ll. in Bzl., schwerer in Ä. und A., fast unl. in Lg.; auch unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar. — Das *Oxim* erwies sich in allen Solvensien ll., krystallisierte aber aus keinem wieder aus; es wurde deshalb in sein *Benzoylderivat*, $C_{12}H_7O \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, verwandelt; Krystallpulver aus verdunstendem Bzl.; F. 246°; unl. in A., Ä., l. in Bzl., Eg.; lieferte beim Erwärmen mit alkoh. KOH das Oxim als ein lockeres, weißes Pulver vom F. 234—235° zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1940—44. 13/6. [2/6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.



E. E. Blaise u. M. Maire, *Fixierung der aromatischen Amine durch die Vinyl-*

Digitized by Google

ketone. Alkyl-4-chinoline. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 974.) Nachzutragen ist folgendes. Die Fixierung der primären u. sekundären aromatischen Amine durch die Vinylketone erfolgt nicht mit der gleichen Energie, wie diejenige der aliphatischen Amine, dafür aber ohne Komplikationen. Diese *β-Aminoketone* lassen sich nicht aus den β-Chloräthylketonen und den aromatischen Aminen, wenigstens nicht aus den primären, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln (Entfernung des Aminchlorhydrats durch W.) darstellen. Bei Abwesenheit von W. entstehen aus den β-Chloräthylketonen u. Anilin die Alkyl-4-chinoline.

β-Anilinoäthyläthylketon, $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Anilin und Vinyläthylketon bei etwa 45°, besser aus 1 Mol. β-Chloräthyläthylketon und 2 Mol. Anilin in Ggw. von W. bei Wasserbadtemperatur, weiße Tafeln aus Ä., F. 55,5°, l. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. *Semicarbason*, $C_{12}H_{18}ON_4$, Krystalle aus A., F. 130° unter Zers. *Phenylharnstoff*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, Krystalle aus Essigester, F. 76—77°. *β-Anilinoäthylpropylketon*, $C_{12}H_{17}ON$, aus Anilin u. β-Chloräthylpropylketon in Gg. von W., schwach gelbliche Blättchen aus A., F. 60°, in k. Ä. leichter l., als in A. *Phenylharnstoff*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 107—108°. *β-Methylanilinoäthyläthylketon*, $C_{12}H_{17}ON$, aus Methylanilin und Vinyläthylketon, Fl., Kp.$_{15}$ 164°. *Semicarbason*, $C_{13}H_{20}ON_4$, Krystalle aus A., F. 163°. Pikrat, $C_{18}H_{20}O_8N_4$, lebhaft gelb gefärbtes Krystallpulver, F. 110°, zers. sich beim Umkrystallisieren. *β-Anthranilinoäthyläthylketon*, $C_{13}H_{18}O_2N$, aus Anthranilsäure u. Vinyläthylketon bei etwa 60°, Nadeln, F. 106°; die Benzollsg. fluoresziert schön violett.

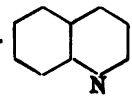
Daß β-Anilinoäthyläthylketon wird durch konz. H_2SO_4 bei Wasserbadtemperatur nicht verändert, durch Anilin bei 180° in Vinylketon und Anilin gespalten, durch konz. HCl bei Wasserbadtemperatur nur in sehr geringem Maße in Äthyl-4-chinolin verwandelt, dagegen erhält man die letztere Verb. auch beim Erhitzen von β-Anilinoäthyläthylketon mit Diäthylanilinchlorhydrat auf dem Wasserbade. Ebenso entsteht Äthyl-4-chinolin, wenn auch langsamer u. in schlechterer Ausbeute, beim Erhitzen des β-Chloräthyläthylketons mit Anilinchlorhydrat in alkoh. Lsg. unter gleichzeitiger Entw. von HCl. Die Ausbeute an *Alkyl-4-chinolinen* wird wesentlich verbessert (ohne daß dieselbe jedoch 20% übersteigt), wenn man eine gewisse Menge Anilinchlorhydrat zusetzt. Man verwendet am besten 2 Mol. Anilin, 1 Mol. Anilinchlorhydrat, 1 Mol. β-Chlorketon und soviel absol. A., als dem Gewicht des Anilinchlorhydrats entspricht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 658—67. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise und **M. Maire**, *Über die Alkyl-4-chinoline. Mechanismus der Reaktionen von Skraup und von Doebner und Miller.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 974.) Nachzutragen ist folgendes. *Äthyl-4-chinolin*, $C_{11}H_{11}N$, farblose Fl. von weniger charakteristischem Geruch, als das Chinolin selbst, Kp.$_9$ 134°. Pikrat, $C_{17}H_{14}O_7N_4$, kanariengelbe Nadeln aus A. oder Aceton, F. 192° unter Zers., swl. in A. $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$, braune Nadeln aus h. W., F. 94°. $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangegelbe Krystalle aus konz. HCl, F. 208° unter Zers. $C_{11}H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 156°. $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2HgCl_2$, Nadeln aus A., F. 161°. $C_{11}H_{11}N \cdot HBr \cdot CdBr_2 + H_2O$, Nadeln aus W., F. 204°. Jodmethylatdijodid, $C_{12}H_{14}NJ_3$, durch Erhitzen des Chinolins mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. im Rohr auf 100° u. Versetzen der Lsg. des gebildeten Jodmethylats mit einer Lsg. von Jod in Essigester, braune Krystalle von metallischem Aussehen, F. 120—121°. — *Propyl-4-chinolin*, $C_{12}H_{13}N$, Fl. von chinolinartigem Geruch, Kp.$_{16}$ 159°. Pikrat, $C_{18}H_{16}O_7N_4$, Krystalle aus A., F. 204°. $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, Krystalle aus konz. HCl, F. 198° unter Zers.

Digitized by Google

$(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2HgCl_2$, Krystalle aus A., F. 148°. $C_{12}H_{13}N \cdot HBr \cdot CdBr_2$, Krystalle aus A., F. 148°.

Die Rkk. von SKRAUP einerseits und von DOEBNER und MILLER andererseits beruhen auf dem gleichen Mechanismus. Die Rk. von SKRAUP ist in folgender Weise zu erklären: Anlagerung von 1 Mol. Anilin an die Doppelbindung des Acroleins und Ringschluß unter Austritt von W. und 2 Atomen H:

$$CH_2 : CH \cdot CHO \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \longrightarrow$$  $$+ H_2O + H_2.$$

Nimmt man an, daß die Aldehydgruppe des Kondensationsprod. durch ein zweites Mol. Anilin in eine Phenyliminogruppe übergeführt worden ist, so erfolgt der Ringschluß unter Austritt von Anilin und 2 Atomen H. — Bei der Rk. von DOEBNER und MILLER kann sich die intermediär entstehende SCHIFFsche Base entweder durch Kondensation von 2 Iminomolekülen:

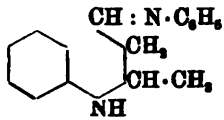
$$CH_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 + H \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$$

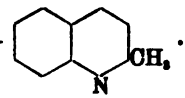
oder in folgender Weise bilden:

$$2CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO.$$

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = H_2O + CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5.$$

Der Ringschluß erfolgt alsdann in der oben angegebenen Weise:



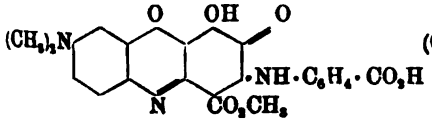
$\longrightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2 +$ 

(Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 667—74. 5/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

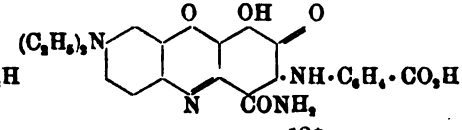
Eug. Grandmougin und **Ernst Bodmer**, *Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Aminoverbindungen.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 199; C. **1907**. I. 1502; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 604; C. **1908**. I. 1285.) Da aus Gallocyanin selbst Kondensationsprodd. mit Aminen nur schwierig entstehen, wurden *Prune* (*Prune pur*-SANDOZ) u. *Correin* (*Cölestinblau B*-BAYER & Co.) als Ausgangsprodd. gewählt. — Prune-Hydrochlorid, $C_{16}H_{14}O_5N_2$, grün glänzende Nadeln (aus sd. W.), rot l. in W.; beim Verdünnen wird die Lsg. blauviolett. — Das Hydrobromid und -jodid dissoziieren leicht und verlieren bereits beim Trocknen einen Teil der gebundenen Säure. — $C_{16}H_{14}O_5N_2 \cdot H_2SO_4$, olivfarbige Blättchen. — Pikrat, $C_{16}H_{14}O_5N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, grüne Blättchen. — Die freie *Correinbase*, $C_{17}H_{17}O_4N_3$, krystallisiert aus Eg. — Das Hydrobromid dissoziiert erheblich beim Trocknen; blau l. in W., beim Verdünnen wird die Lsg. violetter. — Pikrat, $C_{17}H_{17}O_4N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, grünglänzende Krystalle, unl. in k., wl. in h. W. mit blaugrüner Farbe; wl. in Bzl., unl. in Ä.

Kondensationsprodd. von Prune und Correin mit aromat. Aminosäuren: *Verb.* $C_{23}H_{19}O_7N_3$ (I.), aus Prune u. m-Aminobenzoesäure; grüne Nadeln,

I.



II.



Digitized by Google

wl. in k. W. und A., unl. in Bzl., blau l. in Eg. Die rote Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rotbraun. Rotviolett l. in Ammoniak. — *Verb.* $C_{22}H_{19}O_7N_5$, aus 14 g Prune und 6 g p-Aminobenzoesäure durch ca. 2-stdg. Erhitzen mit 40 g Eg. u. 6 g Na-Acetat auf 100—120°; Nadeln (aus verd. Eg.) mit bronzigem Flächenschimmer. — Analog gibt Correin mit m-Aminobenzoesäure, Eg. u. Na-Acetat die *Verb.* $C_{24}H_{22}O_6N_4$ (II.); grüne Nadeln (aus h. Eg.-A.). Die rote Lsg. in kons. H_2SO_4 wird mit W. rotbraun. Blauviolett l. in Alkalien. — Dieselben Eigenschaften zeigt die *Verb.* $C_{24}H_{22}O_6N_4$ aus Correin und p-Aminobenzoesäure; grüne Nadeln (aus Eg.-A.). — Durch Erhitzen von 7 g Correinhydrochlorid, 6 g Anthranilsäure und 30 g W. auf 100—110° und darauffolgendes kurzes Erwärmen mit 50 g W. u. 5 g kons. HCl auf höchstens 50° entsteht die mittels Eg. nicht darstellbare *Verb.* $C_{24}H_{22}O_6N_4$; grüne Krystalle (aus Eg.-A.), den Isomeren ähnlich. — Kondensationsprodd. mit Nitroanilinen: *Verb.* $C_{22}H_{18}O_7N_4$, aus Prune u. m-Nitroanilin mit Eg. u. Na-Acetat bei 110—120°; goldglänzende Krystalle (aus verd. Eg.), rot l. in kons. H_2SO_4 (beim Verdünnen braunrot), blau in Eg. — Ähnliche Eigenschaften zeigen die mit p- und o-Nitroanilin entstehenden Derivate. — *Verbindung* $C_{22}H_{21}O_5N_5$, aus Correin und m-Nitroanilin, dunkelolive Nadeln. Rot l. in kons. H_2SO_4. Die blaue Lsg. in Eg. wird beim Verdünnen rasch rot. — *Verbindung* $C_{22}H_{21}O_6N_5$, aus Correin und p-Nitroanilin; bronzefarbige Blättchen; l. in kons. H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Verdünnen bleibt. — m- und p-Nitroanilin kondensieren sich leicht, o-Nitroanilin schwieriger. Die Kondensation ist auch in wss. Lsg. durchführbar.

Mit Methylanilin gibt Prunehydrochlorid in sd. A. die *Verb.* $C_{23}H_{21}O_5N_5$; Krystalle (aus Eg.), rotviolett l. in kons. H_2SO_4, blau in Eg. — *Verb.* $C_{23}H_{26}O_5N_4$, aus Prunebase und p-Phenylendiamin in h. A.; Krystalle (aus Eg.), rot l. in kons. H_2SO_4, blau in Eg. — Analog entsteht mit Benzidin die *Verb.* $C_{28}H_{24}O_5N_4$; Krystalle (aus Eg. oder Nitrobzl. u. A.); blauviolett l. in Chlf., rotviolett in kons., rot in verd. H_2SO_4; fast unl. in Alkalien. — *Verb.* $C_{27}H_{21}O_4N_5$, aus Correinbase und Diäthyl-p-phenylendiamin in sd. A.; schwärzlich glänzende Nadeln (aus A.) blau l. in Eg., fuchsinrot in kons. H_2SO_4. Die rote Lsg. in verd. S. wird bei starkem Verdünnen blau. — Anders scheint die Kondensation von Gallocyaninen mit Aminosulfosäuren (vgl. Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 201; C. **1906**. II. 286) zu verlaufen. Das Kondentionsprod. von Prune mit Sulfanilsäure ist verschieden von den Sulfierungsprod. des Pruneanilids. Die Sulfierung des letzteren muß sehr vorsichtig und in der Kälte durchgeführt werden; die entstehende Sulfosäure ist l. u. nur als Na-Salz abscheidbar. — Vermutlich treten 2 Mol. Prune mit 1 Mol. Sulfosäure zusammen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 498—510. 29/4. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. XII.* Bekanntlich liefern die Jodhydrate der beiden stereoisomeren Sparteinjodmethylate beim Erhitzen das gleiche Sparteinmonojodhydrat. Während das α-Sparteinjodmethylat, welches zu dieser Zers. gedient hatte, rein gewesen war, bestand das α'-Jodmethylat zu etwa 50% aus dem α-Isomeren. Vff. haben durch fraktionierte Krystallisation von rohem Jodmethylat nun auch das *α'-Sparteinjodmethylat*, $[\alpha]_D$ = —47° 2′, relativ wl. in W. (bei 15° zu etwa 8%), in reiner Form isoliert. Das Jodhydrat des α'-Jodmethylats besitzt das $[\alpha]_D$ = —40° 32′ (0,9507 g gel. in 20 ccm W.); es schm. bei 223° (korr.) unter Gasentw., um sich nach dem Wiedererstarren bei 232° (korr.) von neuem zu verflüssigen. Die Zers. dieses Jodhydrats lieferte dasselbe Sparteinmonojodhydrat, wie das früher benutzte unreine Jodhydrat. — Um zu erfahren, ob Jodmethyl bei derjenigen Temperatur, wo es von Sparteinmonojodhydrat fixiert wird, die HJ teilweise verdrängen kann, haben Vff. *Sparteïndijod-*

Digitized by Google

hydrat mit der vierfachen Menge CH_3J 6 Stdn. im Rohr auf 140—150° erhitzt, eine Einw. des CH_3J aber nicht feststellen können. Das hierzu benutzte Dijodhydrat wurde durch Einw. von HJ auf das Monojodhydrat und auch durch Einw. von KJ auf Sparteinsulfat dargestellt. Auch im letzteren Falle erhielten Vff. stets im Gegensatz zu den Angaben von DEMANDRE ein Salz mit 1 Mol. Krystallwasser; $[\alpha]_D$ = −15° 91′ in 8%ig., wss. Lsg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 674—78. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein.* XIII. *Anwendung der Hofmannschen Reaktion beim Spartein. Methylhemisparteïlen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **1908**. I. 139.) Nachzutragen ist folgendes. *N-Methylhemisparteïlen*, $D.^{16}_4$ 0,9272, $[\alpha]_D$ = +156° 5′ (1,445 g gel. in 25 ccm absol. A.), n_D = 1,523 08. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 678—81. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein.* XIV. *Existenz von zwei isomeren Methylsparteïnen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. I. 264.) Nachzutragen ist folgendes. Das *rohe Methylspartein* läßt sich auf dem Wege über die Dijodhydrate dadurch trennen, daß man dieselben mit k. gesättigter Sodalsg. behandelt. Hierbei wird das α-Methylspartein in die freie Base, das Spartein und β-Methylspartein in die Monojodhydrate verwandelt. Man entfernt das α-Methylspartein aus der Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Ä. u. überläßt die alkal. Fl. sich selbst, wobei das Monojodhydrat des β-Methylsparteins im Laufe einiger Tage zum Teil auskrystallisiert. Die Mutterlauge des β-Methylsparteinjodhydrats macht man mit Natronlauge alkal., entzieht ihr die Basen durch Ä., verwandelt dieselben in die Monojodhydrate u. unterwirft letztere der fraktionierten Krystallisation. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 682—87. 5/6.) DÜSTERB.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über das Spartein.* XV. *α- und β-Methylspartein.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. I. 264.) Nachzutragen ist folgendes. α-Methylsparteindichlorhydrat, $C_{15}H_{25}N_2 \cdot CH_3 \cdot 2HCl + 2H_2O$, Krystalle aus Aceton + Holzgeist, unl. in Ä., wl. in Aceton, ll. in W., A. und Holzgeist, $[\alpha]_D$ = −56° 5′. — Das α-Methylsparteindijodhydrat wird durch sd. W. partiell isomerisiert; daher enthält aus sd. W. umkrystallisiertes Dijodhydrat stets eine geringe Menge Isosparteinjodmethylat. Das α-Methylsparteindijodhydrat zers. sich bei 235° unter lebhafter Gasentw., das β-Methylsparteindijodhydrat schm. bei 54—55°, ist swl. in W. und k. A., ll. in h. A., Holzgeist und Aceton, unl. in Bzl., und neigt zur B. von Perjodid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 687—92. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über das Spartein. XVI. Isomerisation der α-Methylsparteïnsalze.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1908**. I. 472). Nachzutragen ist folgendes. *Isosparteïnjodmethylat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$, $[\alpha]_D$ = −18°1, (0,7122 g gel. in 25 ccm W.). $C_{15}H_{26}N_2 \cdot CH_3J \cdot HJ + H_2O$, weiße Krystalle aus 95%ig. A., ll. in W., $[\alpha]_D$ des wasserfreien Salzes = −11°98, (1,9819 g gel. in 25 ccm W.), des wasserhaltigen Salzes = −11°36, (2,127 g gel. in 25 ccm W.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 692—95. 5/6.). DÜSTERBEHN.

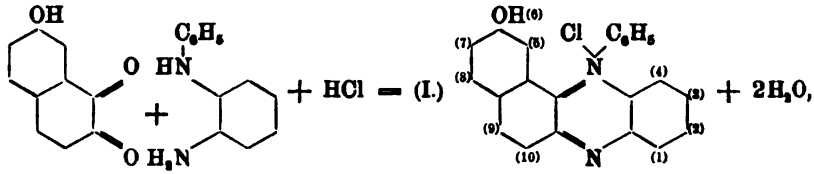
Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein. XVII. Bildungsweisen des Isosparteïnjodhydrats.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. I. 472). Nachzutragen ist folgendes. Isosparteinjodhydrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$, weiße, mkr. Prismen aus h. W., F. 197° unter vorherigem (193°) Sintern, wl. in k. W., $[\alpha]_D$ = −33°4, (1,0335 g gel. in 25 ccm W.), −33°49, (1,6045 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 695—99. 5/6.). DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein. XVIII. Untersuchung des Isosparteins.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1908**. I. 651). Nachzutragen ist folgendes. *Isospartein*, $C_{15}H_{26}N_2$, D.$^0_0$ 1,0411, D.$^{15}_0$ 1,0287. Das Pikrat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, krystallisiert aus Aceton in hellgelben Nadeln, F. 178° (korr.), die $^1/_2$ Mol. Krystallaceton enthalten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 699—704. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Spartein. XIX. Konstitution der Methylsparteine und des Isosparteins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 705—10. 5/6. — C. **1908**. I. 1068). DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann und **R. Brunel**, *Über Azoniumverbindungen und Azine aus 7-Oxy-β-naphthochinon.* Von den hydroxylierten Azoniumsalzen, welche die OH-Gruppe in m-, bezw. p-Stellung zum 5-wertigen N-Atom enthalten, gehen, sobald man die Basen durch Hydrolyse oder Zufügen von Alkalien in Freiheit zu setzen versucht, erstere meistens, letztere bisweilen unter H_2O-Abspaltung in innere Salze (Phenolbetaine) über. Um zu prüfen, ob das gleiche Verhalten auch bei anderer Stellung des Hydroxyls zutage tritt, haben Vff. das *7-Oxy-β-naphthochinon mit alkylierten o-Diaminen* kondensiert. Die Rk. führte in A. bei Ggw. von etwas HCl im wesentlichen zum *6-Oxy-N-phenylisonaphthophenazoniumchlorid:*



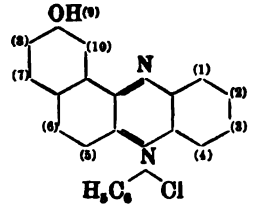
während das erwartete Isomere II. nur in geringer Menge entstand. Das Isonaphthophenazoniumsalz I. lieferte mit Alkalien eine ll., gelblichgrüne Base, die im Gegensatz zu den meisten anderen Oxyazoniumhydroxyden sich wie eine echte Ammoniumbase verhielt und weder ein phenolbetainartiges, noch ein chinoides Anhydrid bildete. Das Chlorid I. scheidet sich aus h., verd. HCl in stahlblau glänzenden, schwarzen, blätterigen Krystallen aus, die erst in viel A. oder W. mit eigentümlich dunkelroter Farbe l. sind; sehr verd. Lsgg. erscheinen grünlich; Lsg. in kons. H_2SO_4 schmutzig gelblichgrün, nach dem Verdünnen mit W. rot. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Braunvioletter, feinkrystallinischer Nd. — Wird die wss. Lsg. des Chlorids mit NH_3, Na- oder NH_4-Carbonat versetzt, so färbt sie sich grün, gibt aber an Ä. fast nichts und an Chlf. nur wenig einer gelbgrünen Verb. ab; durch Zugeben von NaCl wird das Chlorid unverändert ausgesalzen. Auch die mit wenig NaOH versetzten Lsgg. verhalten sich ebenso; beim Einleiten von CO_2 färben sie sich infolge B. eines Carbonats rot. Durch Ag_2O läßt sich dagegen das dem Chlorid entsprechende *Ammoniumhydroxyd* freimachen; der beim Eindunsten hinterbleibende olivgrüne Rückstand ist jedoch größtenteils zers., da er in verd. SS. nur noch zum kleinen Teil l. ist. — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid + Na-Acetat entsteht aus dem Chlorid ein orangerotes *Acetylderivat*, das sich mit $NaNO_2$ in das *Nitrat* $C_{24}H_{17}O_2N_2 \cdot NO_3 + H_2O$ verwandelt; chromrote Nadeln oder rotbraune, flächenreiche Kryställchen aus wenig W. von 50°; die wss., mit NH_4-Carbonat versetzte Lsg. färbt sich unter Abspaltung des Acetyls langsam grün. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{17}O_2N_2Cl)_2PtCl_4 + H_2O$. Scharlachrotes, krystallinisches Pulver; Lsg. in kons. H_2SO_4 gelbgrün, nach Zusatz von Eis schmutzig rot. — Dichromat, $(C_{24}H_{17}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln. — Beim Vermischen mit Anilin färbt sich die alkoh. Lsg. des

Digitized by Google

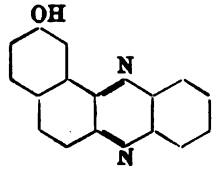
Chlorids I. dunkelblau und scheidet das *6-Oxy-3-anilino-N-phenylisonaphthophenasoniumchlorid*, $C_{28}H_{20}ON_2Cl$, in kupferglänzenden Kryställchen ab; die aus sd. A. durch Zufügen von konz. HCl gewonnenen Krystalle zeigen starken, roten Metallglanz u. l. sich schwer in W., etwas leichter in A. mit dunkelblauer Farbe; Lsg. in konz. H_2SO_4 schmutziggrün, auf Wasserzusatz blaugrün, dann dunkelblau.

Aus den alkoh. Mutterlaugen des Chlorids I. ist das *9-Oxy-N-phenylnaphthophenasoniumchlorid* (II.) durch Ä. fällbar; die Endfraktionen bilden stahlblau glänzende, in W. sll. Krystalle mit dunkelroter Farbe; mit Anilin entsteht in der alkoh. Lsg. bald ein violettrotes Derivat. — Die dem Chlorid entsprechende Base ist blaugrün gefärbt, ließ sich aber nicht in fester Form isolieren. — Als o-Phenylendiaminchlorhydrat mit 7-Oxy-β-naphthochinon und sehr wenig HCl in A. erwärmt wurde, schied sich das Chlorhydrat des *9-Oxynaphthophenasins* (III.) in gold-

II.

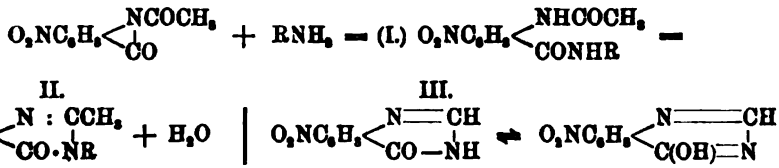


III.



glänzenden Krystallen aus. Diese liefern mit Na-Acetatat die freie Base in gelben, bei 285° schm. Blättchen (aus A.); Lsg. in sehr verd. NaOH gelblichrot, in konz. H_2SO_4 gelblichgrün, auf Zusatz von Wasser braun, dann rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1832—37. 13/6. [23/2.] Mülhausen. Chemieschule.) STELZNER.

Marston Taylor Bogert u. **William Klaber**, *Untersuchungen über Chinazolone.* 20. Mitteilung. *Über gewisse 7-Nitro-2-methyl-4-chinazolone aus 4-Nitroacetanthranil.* (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 517; C. **1907**. II. 255; vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 729; C. **1907**. II. 542.) Es wurde die Einw. von NH_3 u. *Aminen* (Methyl-, n.-Propyl-, Benzyl, β-Naphthylamin, Anilin und p-Anisidin) auf 4-Nitroacetanthranil untersucht. Die Rk. entspricht der Gleichung:



In zwei Fällen gelang es, das intermediäre Amid (I.) zu isolieren. 4-Nitroacetanthranil konnte auch mit Aminonitrilen u. Aminosäureestern, aber nicht mit freien Aminosäuren und deren Salzen kondensiert werden. Verwendet wurden Ester und Nitril des Glycins u. der Anthranilsäure u. aus diesen die entsprechenden Chinazolone erhalten. Durch Verseifen der Chinazolonnitrile oder durch Einw. von NH_3 auf die Chinazolonester konnten die entsprechenden Amide und aus diesen wieder durch Essigsäureanhydrid die ursprünglichen Nitrile gewonnen werden. Mit *Hydrazin* wurde 3-Aminochinazolon u. das entsprechende Dichinazolyl erhalten. Bei der BÜLOWschen Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335) entsteht das entsprechende Pyrrolderivat. — *7-Nitro-4-chinazolon* (III.) wurde aus 4-Nitro-2-aminobenzoesäure und Formamid dargestellt und *7-Amino-2-methyl-4-chinazolon* (IV.) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb.

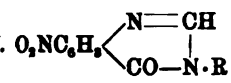
Experimentelles. *7-Nitro-4-chinazolon* (*7-Nitro-4-oxychinazolin*), $C_8H_5O_3N_3$,

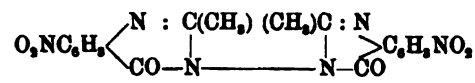
Digitized by Google

(III.), lange, glänzend gelbe Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 276° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-4-chinazolon* (*7-Nitro-2-methyl-4-oxychinazolin*) (II. R = H), bildet nach sorgfältiger Reinigung schwach grünliche, seidenglänzende Nadeln, die bei 287 bis 290° schm. (BOGERT u. SEIL, l. c., geben F. 275—277° an). Löst sich in Sodalsg. und wird beim Sättigen der Lsg. mit CO_2 wieder gefällt, da es in Dicarbonatlsg. unl. ist. Löst sich auch in kons. NH_3, wird aber beim Kochen der Lsg. wieder gefällt. Aus geschmolzenem Ammoniumacetat krystallisiert es unverändert. Bei der Oxydation mit CrO_3 u. verd. H_2SO_4 entsteht eine aus A. in farblosen Säulen krystallisierende, bei ca. 327° (unkorr.) schm. Verb., die sich in kaust. oder kohlensauren Alkalien mit roter Farbe löst. Löst man das Chinazolon in verd. KOH u. sättigt die Lsg. mit festem K_2CO_3, so fällt das K-Salz, $C_9H_6O_3N_3K$, aus; gelbe Krystallmasse (aus absol. A.), ll. in W. u. A. Ag-Salz, $C_9H_6O_3N_3Ag$, gelblicher Nd. — *7-Nitro-2,3-dimethyl-4-chinazolon* (II., R = CH_3) wurde in schlechterer Ausbeute als bei der von BOGERT und STEINER (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1330; C. 1905. II. 1802) angewandten Methode aus dem Methylammoniumsalz der 4-Nitroacetanthranilsäure durch Erhitzen auf 190—200° erhalten. Bleibt beim Schmelzen mit Ammoniumacetat oder beim Erhitzen mit Ammoniumformat auf 230° unverändert. Konnte fast farblos erhalten werden. F. 152—153° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-3-n.-propyl-4-chinazolon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$ (II., R = C_3H_7), farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 140° (korr.), wl. in W. l., in A. — *7-Nitro-2-methyl-3-phenyl-4-chinazolon*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$ (II., R = C_6H_5), fast farblose rautenförmige Krystalle (aus A.), F. 209° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-3-benzyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{13}O_3N_3$ (II., R = C_7H_7), gelbliche Würfel (aus A.), F. 131—132° (korr.). Hydrochlorid, $C_{16}H_{14}O_3N_3Cl$, hellgelbe Krystalle, F. 229—230° (korr), gibt beim Kochen mit A. HCl ab. — *7-Nitro-2-methyl-3-p-anisyl-4-chinazolon*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$ (II., R = C_7H_7O), glänzende, schwach gelbliche Säulen (aus A.), F. 228° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-3-β-naphthyl-4-chinazolon*, $C_{19}H_{13}O_3N_3$ (II., R = $C_{10}H_7$), Nadeln (aus A.), F. 218—219° (korr.). — *7-Amino-2-methyl-4-chinazolon*, $C_9H_9ON_3$, erhält man durch Reduktion der 7-Nitroverb. mit $SnCl_2$ u. HCl. Das sich ausscheidende Doppelchlorid von Sn u. Aminochinazolon kocht man mit verd. Sodalsg. und filtriert heiß. Lange, seidenglänzende Nadeln, F. 311° (korr.), l. in h. W., A., kaust. Alkalien, aber nicht in k. Alkalicarbonatlsgg. Die aus W. oder A. sich bildenden Krystalle enthalten ca. $^1/_2$ Mol. des Lösungsmittels. — *7-Nitro-2-methyl-3-amino-4-chinazolon*, $C_9H_9O_3N_4$, (II., R = NH_2), entsteht, wenn man 4-Nitroacetanthranil mit überschüssiger 50%ig. Hydrazinhydratlsg. versetzt u. etwas erwärmt. Blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 223° (korr.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf das Aminochinazolon wurde eine bei 230° (unkorr.) schm. Verb. (farblose, federige Nadeln, aus A., unl. in Ä., l. in h. W., ll. in A.), erhalten, die bei der Analyse weder auf das Phenylhydrazinochinazolon, noch auf Phenylhydrazinophenylhydrazon, noch auf das durch Wasseraustritt aus dem letzteren eventuell entstehende Osotetrazol stimmende Zahlen gab. Die Verb. konnte noch nicht identifiziert werden. Löst man das Aminochinazolon in Essigsäureanhydrid u. kons., bis sich Krystalle bilden, so erhält man *7-Nitro-2-methyl-3-acetamino-4-chinazolon*, $C_{11}H_{10}O_4N_4$ (II., R = $NHCOCH_3$), gedrungene Prismen (aus Bzl.), F. 233° (korr.), l. in A., unl. in CCl_4, wl in k. Bzl. Das Acetaminochinazolon gibt ein normales *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_3N_6$, glasige Prismen (aus A.), F. 315°. Aus dem Amino- oder dem Acetaminochinazolon entsteht *7-Nitro-2-methyl-3-diacetamino-4-chinazolon*, $C_{13}H_{12}O_5N_4$ [II., R = $N(COCH_3)_2$], bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid. Da das Diacetylderivat sich leichter in Bzl. löst, als das Monoderivat, können beide durch Krystallisation aus Bzl. getrennt werden. Aus den Bzl.-Mutterlaugen fällt das Diacetylderivat bei vorsichtigem Zusatz von Lg. Blaßgelbe, glasige Platten, F. 132° (korr.), l. in A., Bzl., Essigsäureanhydrid. Beim Kochen mit Phenylhydrazin oder mit Anilin in alkoh. Lösung wird das Diacetylderivat in das Mono-

Digitized by Google

acetylderivat umgewandelt, doch findet keine weitere Einwirkung statt. — *7,7'-Dinitro-2,2'-dimetyl-4,4'-diketotetrahydro-3,3'-dichinazolyl*, $C_{18}H_{12}O_6N_6$ (V.), erhält

IV. 

V. 

man, wenn man 6,4 g 4-Nitroacetanthranil mit 1 g 50%ig. Hydrazinhydratlösung kurze Zeit auf dem Sandbade erwärmt, Aminochinazolon aus dem erkalteten Produkt mit verdünnter Essigsäure extrahiert und den Rückstand aus einem Gemisch von Äthyl- und Isoamylacetat krystallisiert. Kleine, gelbe Krystallkörner, F. 337,5° (korr.), löslich in Essigester, unlöslich in W., A. und den meisten organischen Lösungsmitteln. In Essigsäureanhydrid löst es sich und beim Abkühlen scheiden sich weiße Krystalle (F. 227°, unkorr.), aus, die wahrscheinlich dem von Bogert u. Seil (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 982; C. **1906**. II. 687) beschriebenen Additionsprod. des entsprechenden 5,5'-Dinitrodichinazolyls ähnlich sind. — Werden äquimol. Mengen 4-Nitroacetanthranil u. Guanidin in wss. Lsg. erhitzt, so entsteht das *Guanidinsalz der 4-Nitroacetanthranilsäure*, linsenförmige Krystalle, F. 247° (korr.). In einem Falle wurde bei Anwendung von 2 Mol. des Anthranils eine kleine Menge einer gelben Substanz erhalten, die scharf bei 253° schmolz, dann wieder erstarrte u. unterhalb 300° nicht wieder schmolz. — *7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-essigsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}O_5N_3$ (II., R = $CH_2CO_2C_2H_5$). B. 3,5 g Glycinesterhydrochlorid löst man in möglichst wenig W., entfernt HCl durch Zusatz von feuchtem Ag_2O aus 4,66 g $AgNO_3$, fügt 5 g 4-Nitroacetanthranil hinzu, erhitzt schnell zum Sd. u. extrahiert nach dem Erkalten mit Ä. Asbestartige Schichten farbloser Krystalle (aus Ä.), F. 139—140° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-acetamid*, $C_{11}H_{10}O_4N_4$ (II., R = CH_2CONH_2), entsteht aus dem Ester beim Kochen mit überschüssigem konz. NH_3. Feine, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 275° (korr.). — *7-Nitro-2-methyl-4 chinazolonyl-3-acetonitril*, $C_{11}H_8O_3N_4$ (II., R = CH_2CN). B. 4,17 g KOH löst man in wenig W., kühlt mit Eis, und setzt langsam und unter Rühren 5,78 g Aminoacetonitrilsulfat hinzu, dann rührt man schnell 5 g 4-Nitroacetanthranil ein, erhitzt schnell zum Sd. und kocht 5 Min. lang. Nach dem Abkühlen fällt man mit k. W. aus u. krystallisiert den Nd. wiederholt aus Aceton + Tierkohle. Farblose, glänzende Säulen, F. 207—208° (korr.), unl. in W., Lg., l. in A., Aceton, verd. Essigsäure. Entsteht auch aus dem Acetamid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

4-Nitro-2-acetaminohippuronitril, $C_{11}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N^4CH_3CONH^2C_6H_3CONH \cdot CH_2CN$, ist das Zwischenprod. für das eben beschriebene Chinazolon u. findet sich in den Acetonmutterlaugen. Farblose Prismen, F. 194° (korr.), unter Aufbrausen. Geht beim Erwärmen mit sehr verd. KOH leicht in das Chinazolon über. — *7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-o-benzoesäuremethylester*, $C_{17}H_{13}O_5N_3$ (II., R = $C_6H_4CO_2CH_3$). B. 4-Nitroacetanthranil erhitzt man kurze Zeit mit Anthranilsäuremethylester, extrahiert nach dem Erkalten mit A., erhitzt die alkoh. Lsg. mit Tierkohle, behandelt die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse mit k. verd. KOH u. krystallisiert den Rückstand aus A. Kanariengelbe Krystallkörner, F. 175° (korr.), ll. in A., unl. in W. — *7-Nitro-2-methyl-4-chinazolonyl-3-o-benzamid*, $C_{16}H_{12}O_4N_4$ (II., R = $C_6H_4CONH_2$). B. Anthranilsäurenitril bedeckt man gerade mit W., erhitzt zum Sd. und fügt 4-Nitroacetanthranil hinzu. Der erkalteten M. wird Nitroacetanthranilsäure durch K_2CO_3-Lsg. entzogen und der Rückstand nach der Extraktion leicht l. Verunreinigungen mit Essigester aus Nitrobzl. krystallisiert. Strohgelbe Nadeln, F. 320—321°, l. in Nitrobzl., Essigsäureanhydrid, wl. in A. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in *7-Nitro-2-methyl-4 chinazolonyl-3-o-benzonitril*, $C_{16}H_{10}O_3N_4$ (II., R = C_6H_4CN), über, das auch durch Einw. von Anthranilsäurenitril auf 4-Nitroacetanthranil in sd. Nitrobzl. erhalten werden kann. Schlanke,

Digitized by Google

gelbe Nadeln (aus A.), F. 234° (korr.). Bei langem Kochen mit A. wird es wieder vollständig in das Benzamid zurückverwandelt. — *7-Nitro-2-Methyl-4-chinazolonyl-3-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester*], $C_{21}H_{22}O_7N_4$ (II., R = $N<\begin{matrix}C(CH_3)=CCO_2C_2H_5\\ C(CH_3)=CCO_2C_2H_5\end{matrix}$). B. 3 g 7-Nitro-2-methyl-3-aminochinazolon u. 4 g Diacetbernsteinsäureäthylester kocht man 3 Stdn. lang in 40 ccm Eg., kons. die Lsg., entfernt die kleine Menge des sich beim Erkalten ausscheidenden Nd. und fällt das Filtrat mit A. Kleine, farblose Säulen (aus A.), F. 171° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 807—16. Mai. [25/2.] New-York. HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ.) ALEXANDER.

G. Möllhausen, *Über das Eindringen von Albumin in Gelatinegallerten.* Trockenes, auf erstarrter Gelatinegallerte aufgeschichtetes Eier- oder Blutalbumin entzieht der Gelatine nach mehrtägigem Stehen unter B. von Spalten in der Gallerte unerwartet große Mengen W.; der Spaltbildung geht ein Eindiffundieren von Bestandteilen des Albumins vorher. Temperaturerhöhung befördert den Vorgang. Zusatz von Phenol, Salzen, Albumin zur Gelatine, von Phenol zum Eiweiß hindert die Spaltbildung nicht. — Gerbemittel, auch A., auf Gelatine geschichtet, bilden keine Spalten. *Pepsin* wirkt stärker spaltbildend als die bisher untersuchten Albuminate. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 325. Mai.) GROSCHUFF.

W. F. Cooper, B. A. Cantab u. W. H. Nuttall, *Einige Bemerkungen über die Eigenschaften des Agar-Agar.* Nach einer Zusammenstellung des bisher über Agar Bekannten beschreiben Vff. zuerst die Herst. einer ganz klaren, durchsichtigen 2%ig. *Gelose*lsg. wie folgt: der zerschnittene Agar wird einige Stunden in fließendem Wasser durchweicht, hierbei lösen sich, wie nachgewiesen wurde, bis zu 18% einer festen Substanz, dann wird unter Rühren mit W. ¼ Stde. lang gekocht. Die hierbei erhaltene Lsg. wird durch Musseline geseiht und mittels eines BUCHNERschen Trichters unter Anwendung der Saugpumpe so heiß als möglich filtriert. Des weiteren geben die Vff. folgendes an: Lufttrockner Agar enthält ca. 21% Feuchtigkeit (bei 100° bestimmt), der Aschegehalt der Versuchsproben war 0,487%. Die D. einer Agarlsg. von 50° ist geringer, als die von W. von 50°. Die Viscosität von Agarlsgg. ist größer (ca. 8 mal), als die von Gelatinelsgg. mit gleichem %-Gehalt an fester Substanz. A. erzeugt, in genügender Menge einer Geloselsg. zugesetzt, einen Nd. mit einem höheren Aschengehalt, als der zur Lösung verwendete Agar besitzt, das alkoh. Filtrat enthält noch eine gummiartige M. Mit kons. HCl und H_2SO_4 löst sich Agar vollständig zu einer braunen Fl., in Eg. löst er sich nicht, wohl aber in wss. Essigsäure. Wird Agar mit 10%g. Essigsäure durchweicht, mit W. gewaschen und dann gel., so ist die Viscosität dieser Lsg. wesentlich verringert. Durch Einw. von Alkali verlieren seine Lsgg. die Eigenschaft zu erstarren, sie werden dadurch klebriger. Mit Borax versetzte Agarlsg. werden langsamer fest als reine, sie sind noch klebriger, als mit Alkali behandelte. J in alkoh. Lsg. oder in KJ gel., färben eine h. Geloselsg. gelb, beim Erkalten unter ca. 27—29° wird sie purpurrot, fügt man außerdem noch H_2O_2 zu, so nimmt die k. Lsg. eine blaue Färbung an. Agar nimmt bei 15° 1,65% J auf, ebenso kleine Mengen von Br, *Gelatine* 6,21%. $AgNO_3$ erzeugt keinen Nd. in Geloselsg., doch schwärzen sich h. Lsgg. schon bei 50° damit. Silbernitratammonium wird erst beim Kochen mit der Lsg. reduziert, einige Zeitlang vorher gekochte Lsgg. von Agar reduzieren schneller als frische. FEHLINGsche Lsg. wird nur durch vorher mit S. (H_2SO_4) gekochter Geloselsg. reduziert. Das Destillat einer mit H_2SO_4 gekochten Agarlsg. gibt mit Anilinacetat nur eine ganz schwache Färbung, es enthält also kein Furfurol, und

Digitized by Google

Pentosegruppen existiereren als solche nicht im Agar, vielleicht ist Agar ein Glucosid und von ähnlicher Konstitution wie die Fucose. Natriummetaphosphat bildet einen Nd. mit kochender Agarlsg. zum Unterschiede von Gelatinelsg. Tannin erzeugt in konz. Geloselsgg. Ndd., die sich bei Erwärmen wieder lösen, dagegen entstehen schon in sehr verd. Gelatinelsgg. durch Tannin Ndd., die sich beim Kochen in Ggw. eines Überschusses des letzteren nicht lösen. Chromsäure gibt im Gegensatz zu Gelatine mit Agar weder einen Nd., noch wird er durch diese S. unl. in W. Auch $K_2Cr_2O_7$, Alaun u. Formalin machen Agar nicht unl. Eine Mischung von Agar u. Gelatine können durch Hinzufügen von Formalin getrennt werden, man verdampft zur Trockne u. zieht den Rückstand mit h. W. aus, Agar ist l., Gelatine unl. $AuCl_3$ schlägt weder Agar, noch Gelatine nieder, Platinchlorid Gelatine, aber nicht Agar. Ferner geben $CuSO_4$, normales Bleiacetat, $NiSO_4$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, Kaliumplatinchlorid, Cl und Br-W. keinen Ndd. mit Geloselsg., wohl aber basisches Bleiacetat, $Hg(NO_3)_2$, Phosphorwolframsäure. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 688—90. 23/5.) HEIDUSCHKA.

Physiologische Chemie.

M. Kromer, *Über das Vorkommen von Saccharose in Rhizoma Valerianae.* Von OSWALD ACKERMANN wurde beobachtet, daß alkoh.-äth. Auszüge von Rhizoma Valerianae beim Stehen einen krystallinischen, süß schmeckenden Bodensatz liefern. Derselbe wurde vom Vf., nachdem er durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt worden war, näher untersucht. In 96%ig. A. waren die Krystalle swl. Auf Pt-Blech erhitzt, gaben sie Caramelgeruch u. verbrannten ohne Rückstand. Eine wss. Lsg. gab, mit alkoh. α-Naphthollsg. versetzt u. mit konz. H_2SO_4 unterschichtet, Rotviolettfärbung u. mit Resorcin u. HCl Rotfärbung. FEHLINGsche u. SOLDAINIsche Lsgg. wurden nicht reduziert. Durch Hefe wurde die Substanz vergoren, durch HCl die wssg. Lsg. invertiert. Ferner wurde noch die Substanz der Elementaranalyse unterworfen, ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht untersucht, das Reduktionsvermögen der invertierten Substanz gegen alkal. Cu-Lsg. ermittelt und die Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lsg. der Substanz bestimmt. Diesen analytischen Daten zufolge ist dieses Ausscheidungsprod. als Saccharose anzusprechen. Der Gehalt der Saccharose in den einzelnen Handelsmustern ist großen Schwankungen unterworfen. So z. B. enthielt eine Thüringer Wurzel 1,42‰, ein anderes Muster 0,73‰, russischer Baldrian 0,3‰ Saccharose, außerdem enthielten alle Proben noch *Glucose* (durch das Osazon charakterisiert). (Pharm. Zentralhalle **49**. 397—99. 2/15. [Mai.] St. Petersburg.) HEIDUSCHKA.

E. Heinricher, *Die Samenkeimung und das Licht.* Vf. berichtigt einige Angaben KINZELS (vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 105—115; C. **1908**. I. 1714) über die Keimung der Samen von *Veronica peregrina* u. *Drosera capensis* besonders im Dunkeln, für welche er bei Aussaat auf Flußsand ein ziemlich hohes Keimprozent feststellen konnte. Als vorläufige Mitteilung erwähnt Vf. auch das Verhalten der Samen von *Phacelia tanacetifolia Benth.* gegenüber den blauen Strahlen, da die Keimung der Samen im Gegensatz zu früheren Beobachtungen im blauen Lichte eine auffallend geförderte ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 298—301. 27/5. [30/3.] Innsbruck. Botan. Inst. d. Univ.) BRAHM.

A. J. Habokich, *Über die Ausscheidung von Kohlensäure aus toten Pflanzenteilen.* Beim Studium des Verhältnisses der B. von CO_2 und C_2H_5OH bei der intramolekularen Atmung verschiedener Pflanzenorganismen konnte Vf. in den meisten

Digitized by Google

Fällen einen Überschuß von CO_2 feststellen. Dies gelang bei einer alten Kultur von Penicillium glaucum, der im Vakuum sämtliche ungebundene CO_2 durch Auspumpen entzogen war durch Einw. irgend einer Säurelsg. Als Quelle dieser CO_2 konnte kohlensaures Ammonium nachgewiesen werden. Dieselbe Beobachtung konnte bei der intramolekularen Atmung der Samen von Lupinus mutabilis gemacht werden, wahrscheinlich bedingt durch Abspaltung aus Eiweißzersetzungsprodd. In abgetöteten Samen oder Keimlingen von Helianthus, Lupinus luteus, Vicia faba, Agaricus konnte beobachtet werden, daß der leblose Pflanzenstoff im Vakuum längere Zeit CO_2 ausscheidet. Die Art der Abtötungsmethode ist ohne Einfluß. Die größte CO_2-Menge wird gleich nach der Abtötung ausgeschieden. Durch Temperaturerhöhung kann die nach und nach erlöschende CO_2-Abscheidung wieder angeregt werden. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß stickstoffhaltige Eiweißzersetzungsprodd. bei diesem Vorgang eine große Rolle spielen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 324—32. 27/5. [März.] Odessa. Agrikulturchem. Lab. der Neurussischen Univ.) BRAHM.

Kurt Meyer, *Über den Einfluß einiger Eiweißkörper und anderer Kolloide auf die Hämolyse.* In Verfolg der Unterss. von VON LIEBERMANN (Biochem. Ztschr. **4**. 25; Arch. f. Hyg. **62**. 277; C. **1907**. I. 1750), NAGUCHI (Biochem. Ztschr. **6**. 327; C. **1907**. II. 1639), sowie von BAYER (Biochem. Ztschr. **5**. 368; C. **1907**. II. 1178) suchte Vf. die Ursachen der Hemmung durch die Eiweißkörper zu ermitteln. Seinen Verss. legte er die Hämolyse durch Natriumtaurocholat, Natriumoleat und Saponin zugrunde. Serumalbumin und Serumglobulin hemmen die Seifen- u. Gallensäurehämolyse, nicht die Saponinhämolyse. Cholesterin hemmt die Saponin-, nicht die Seifen- und Gallensäurenhämolyse. Die Hemmungswrkg. des Serumalbumins und -globulins ist nicht durch ihre kolloidale Natur bedingt. Dextrin, Gummi und Gelatine wirken nicht hemmend. Die Hemmungswrkg. ist keine Gruppeneigentümlichkeit der Eiweißkörper. Eieralbumin, Casein, Edestin und Gelatine zeigen sie nicht. — Die Hemmung der Hämolyse durch Serumalbumin und -globulin beruht nicht auf einer Verminderung des Lipoidlösungsvermögens der Seife und Gallensäure. — Die Kolloide Dextrin, Gummi und Gelatine wirken in höherer Konzentration agglutinierend u. machen die Blutkörperchen hierbei hämolytischen Wrkgg. leichter zugänglich. (Arch. f. Hyg. **65**. 292—304. Straßburg i. E. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. d. Univ.) PROSKAUER.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die chemischen Hämolysine.* (*Vierte Mitteilung: Die Säuren.*) Nach der früher beschriebenen Methode (Bull. Soc. Chim. Belgique **19**. 288; **21**. 293. 373; C. **1906**. II. 74; **1907**. II. 1178; **1908**. I. 2047) hat Vf. die Wirkung vieler SS in Abwesenheit von A. auf die roten Blutkörperchen untersucht, deren toxische Konzentrationen ermittelt. Es zeigt sich, daß die $H^{\cdot}$-Konzentration wesentlich maßgebend ist. Weiter vergleicht Vf. die für die Hämolyse festgestellten Werte an SS. mit ihrer bakterientötenden Kraft (Typhusbazillen und B. coli), ohne durchgehenden Parallelismus zu finden. Die Zahlenangaben lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 147—54. April. [28/3.].) LÖB.

Mestrezat, *Ursprung des Versuckerungsvermögens des menschlichen Speichels.* Vf. erbringt den experimentellen Nachweis, daß der reine Speichel der Ohrspeichel- und unteren Kinnladendrüse auf Stärkekleister verzuckernd wirkt, und daß dieser reine Speichel bei seinem Austritt aus den genannten Drüsen frei von Mikroben ist. Der Speichel der Ohrspeicheldrüse ist unter sonst gleichen Bedingungen wirksamer, als derjenige der unteren Kinnladendrüse. Ein Gemisch aus gleichen Teilen

Digitized by Google

dieser beiden Speichel zeigt kein besonderes Verzuckerungsvermögen, sondern bildet nur so viel Zucker, als dem Verzuckerungsvermögen der beiden Speichel entspricht. Das Verzuckerungsvermögen des gemischten Speichels der Mundhöhle kommt etwa demjenigen eines Gemisches der beiden reinen Speichelarten gleich. Die reinen Speichel der Ohrspeichel- und unteren Kinnladendrüse scheiden auf Zusatz von A. Ptyalin ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 711—13. 5/6.). DÜSTERBEHN.

J. Dewitz, *Die wasserstoffsuperoxydzersetzende Fähigkeit der männlichen und weiblichen Schmetterlingspuppen.* Vf. geht von der Ansicht aus, daß dem weiblichen Organismus eine größere reduzierende Kraft innewohnt als dem männlichen. Diese Ansicht wird geprüft an dem Verhalten des Extraktes von Schmetterlingspuppen verschiedenen Geschlechtes gegenüber neutralen u. sauren Wasserstoffperoxydlsgg. Es wird angenommen, daß die Schnelligkeit, mit der das H_2O_2 zersetzt wird, der Größe der zersetzenden Kraft, resp. der Enzymmenge proportional ist. Für das Weibchen wurde bei Leturnia pyri und bei Sphynx euphorbiae eine größere Zers. des H_2O_2 konstatiert, was für die Anschauung des Vfs. spricht. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 145—50. 30/5. [20/5.].) GUGGENHEIM.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. Einige Eigenschaften des Zeins.* I. Mitteilung. Vf. hat unter Anwendung der Methoden von RITTHAUSEN, CHITTENDEN u. OSBORNE, sowie von SZUMOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 198; C. **1902**. II. 1144) das Zein aus gesundem Mais als ein feines, weißliches, geruchloses Pulver, unl. in W., isoliert. Es zeigte alle bekannten Rkk. der Proteine, die Biuretrk. jedoch erst nach einiger Zeit, bezw. beim Erhitzen, indem eine hydrolytische Spaltung des Zeins in einfachere Proteosen, z. B. durch KOH, vorangehen muß. Verdauungsverss. in vitro, sowie Tierernährungsverss. ergaben, daß Zein in irgend wie erheblichen Mengen eine giftige Wrkg. auf den Tierorganismus ausübt. Ausschließliche Maisernährung, längere Zeit fortgesetzt, kann ebenfalls für den Tierorganismus, besonders infolge der Ggw. des Zeins, schädlich sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 609—17. 3/5. Rom. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

C. Fleig, *Vergleich der Wirkung von einfachem Salzwasser und von künstlichen, alle Mineralbestandteile enthaltenden Sera auf das Blut und den Kreislauf.* Vf. erörtert auf Grund einiger Tierverss. die Vorzüge der künstlichen Sera gegenüber der physiologischen NaCl-Lsg. Estere wirken auf die Erneuerung und die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen besser ein und erhöhen den Blutdruck stärker und dauernder als letztere. Ebenso wird auch die Herztätigkeit günstiger durch jene beeinflußt, wobei der Ggw. des Ca in den künstlichen Sera eine wichtige Rolle zuzufallen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1108—11. [25/5.*].) LÖB.

H. Dominici u. Faure-Beaulieu, *Über Ablagerung und Aufenthalt des Radiumsulfats in lebenden Geweben.* Das dem tierischen oder menschlichen Organismus injizierte Radiumsulfat bleibt etwa 67 Tage in den Geweben. Die hauptsächlichen Ablagerungszonen sind: 1. nach intravenöser Injektion das Blutcapillarnetz der Lunge u. der Niere; 2. nach Injektion in die Tracheabronchien die lymphatischen Zwischenräume des Lungengewebes; 3. nach subcutaner Injektion in das Zellengewebe oder das gestreifte Muskelgewebe die lymphatischen Zwischenräume dieser Gewebe; 4. nach Injektion in die Milz das Milzgewebe. Die Schwierigkeit der Ausscheidung liegt nicht an der Unlöslichkeit des Salzes, sondern in dem Umstand, daß es in den Blutcapillaren u. den lymphatischen Zwischenräumen verschiedener

Digitized by Google

Organe eingeschlossen ist in den Makrophagen METCHNIKOFFs und in den festen Elementen des Bindegewebes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1051—54. [18/5.*].)
LÖB.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Dunschmann, *Über den Nährwert einiger Peptone für verschiedene Mikrobenarten.* Vf. bestimmt die Stoffaufnahme durch Typhusbazillen, bacterium coli u. a. aus Nährböden, die bestimmte Mengen Pepton (verschiedene Arten) oder Lactose oder Fleischextrakt enthalten. Besonders pflanzliches Pepton besitzt hohen Nährwert, so daß es für Nährböden bei der Bereitung von Toxinen geeignet sein dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 999—1001. [11/5.*].) LÖB.

A. Trillat und **Sauton**, *Entstehen und Verschwinden von Acetaldehyd unter dem Einfluß der alkoholischen Hefen.* Die verschiedenen Bier- und Weinhefen, u. a. auch die gewöhnlichen Preßhefen der Bäcker, bilden, wenn sie mit wss., 2,5 bis 10%ig. A. unter reichlichem Luftzutritt zusammengebracht werden, rasch eine beträchtliche Menge Acetaldehyd. Die Aldehydbildung ist unter diesen Bedingungen eine weit intensivere, als in Ggw. von Kontaktsubstanzen, wie Holzkohle, Platinschwamm etc., Sauerstoffüberträgern, wie $FeCl_3$, und geringen Säuremengen. Die aldehydbildende Wrkg. der Hefen nimmt bei längerer Einw. der letzteren zu. Andererseits verschwindet aber auch der Acetaldehyd unter dem Einfluß der gleichen Hefe wieder und zwar ebenfalls in zunehmendem Maße. — Bei den anderen Alkoholen traten die eben erwähnten Hefewirkungen nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 996—99. [11/5*.].) DÜSTERBEHN.

Hilgermann, *Lebensfähigkeit pathogener Keime in Kehricht und Müll.* In Stubenkehricht blieben unter den verschiedensten Bedingungen, namentlich der Temperatur, Typhusbazillen über 40 Tage, Paratyphus B-, Pseudodysenterie- und Milzbrandbazillen über 80 Tage lang lebensfähig. Grenzwerte der Haltbarkeit der einzelnen Bakterienarten waren nicht geprüft worden. Dysenteriebazillen, an Gewebsstückchen angetrocknet und Temperaturänderungen ausgesetzt, starben nach 19-tägigem Aufenthalt im Kehricht ab. Choleravibrionen waren nach Überimpfung in Kehricht, resp. bei Antrocknung an Gewebsstückchen bereits nach 24 Stunden abgestorben. In dem aus Kohlenasche bestehenden Müll hielten sich Typhus-, Paratyphus B-, Dysenterie- und Pseudodysenteriebazillen ganz besonders lange lebensfähig. Im Müll von Küchenabfällen blieben Typhus- und Dysenteriebazillen bis zu 3, resp. 4 Tagen, Paratyphus- und Flexnerbazillen bis zu 24, resp. 30 Tagen lebensfähig; mit diesem Zeitpunkte ist der Müll moderig zerfallen. Staub in der Umgebung von den mit Typhus infizierten Stoffstücken erwies sich als infektiös. (Arch. f. Hyg. **65**. 220—34. Koblenz. Hyg. Inst. der Univ. Berlin u. K. Medizinal-unters.-Amt Koblenz.) PROSKAUER.

Renato Perotti, *Über die Dicyandiamidbakterien.* Vf. hat festgestellt, daß wss. Lsgg. von Dicyandiamid (bis zu 2—2,5‰) keine schädliche Wrkg. auf die höheren Pflanzen ausüben, und daß ein Gehalt von 3—4% oder mehr an Diamid außer einer osmotischen auch eine giftige Einw. auf dieselben Pflanzen hat. Die verschiedenen Pflanzen besitzen eine spezifische Widerstandsfähigkeit dieser schädlichen Wrkg. gegenüber. Letztere macht sich in geringerem Grade, selbst in konzentrierteren Lsgg., auf die niederen pflanzlichen Organismen bemerkbar; man erhält selbst in kons. Dicyandiamidlsgg. eine beträchtliche Bakterienvermehrung. Das Calciumcyanamid verursacht selbst in ganz verdünnten Lsgg. viel stärkere physio-

Digitized by Google

logische Störungen als das Dicyandiamid in starker Konzentration. Im Verhältnis von 3 Doppelzentnern auf 1 ha u. auch gleichzeitig mit der Aussäung angewandt, gestattet das Dicyandiamid, aus den Kulturen einen landwirtschaftlichen Gewinn zu ziehen.

Vf. zeigte ferner, daß in Nährlsgg., die eine angemessene Menge von Traubenzucker und als einzige N-Substanz das Dicyandiamid enthalten in Mengen, die 1—2‰ nicht übersteigen, eine üppige und charakteristische Entw. von Mikroorganismen der verschiedensten Formen und von Pilzen auftrat; manche dieser Mikroben sind bisher noch nicht beschrieben, weshalb Vf. die Kulturen u. morphologischen Eigenschaften derselben anführt. Nicht allen diesen Mikroben, unter denen sich viele gewöhnliche Bodenbakterien befinden, gelang es, eine gleiche Bedeutung in der spontanen Mikroflora der dicyandiamidhaltigen Lsgg. zu erlangen, sondern nur einige von ihnen finden die besten Entwicklungsbedingungen in denselben. Die Bakterien, welche das Dicyandiamid sich besser zu nutze machen, zeigen ein verschiedenes morphologisches und kulturelles Verhalten; sie haben die Fähigkeit, sich elektiv — aber nicht ausschließlich —, in den dicyandiamidhaltigen Nährböden zu vermehren; einige können sogar sehr verschiedene N-Quellen und besonders den N der Amide verwerten. Die Wrkg. dieser Bakterien führt nur zu einer leichten Verminderung des %-Gehalts des Dicyandiamids in den Kulturflüssigkeiten, ohne daß B. von NH_3 stattfindet.

Das Dicyandiamid ist entgegen der Behauptung von ULPIANI unfähig, einer fermentativen Zers. zu unterliegen. Es verhält sich wie eine sehr gute N-Quelle, die in größerem oder geringerem Grade auch von vielen bekannten Mikroorganismen verwertet werden kann, besonders wenn sie an einen „mageren" Nährboden gewöhnt sind. Die Kulturen von höheren Pflanzen in sterilen oder in mit Dicyandiamidbakterien geimpften Medien haben fast gleichwertige Resultate ergeben, welche nicht dazu berechtigen, der Mitwrkg. der Mikroben bei der N-Ernährung der Bakterien der mit Dicyandiamid gedüngten Ackerpflanzen eine direkte Bedeutung beizulegen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 31. 200—31. 17/6. Rom. K. Landw.-bakteriol. Lab.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Langermann, *Autan in der Desinfektionspraxis.* Vf. hat bei Desinfektionen in der Praxis die Wirkungsweise des Autans geprüft u. mit der in Gießen üblichen Formaldehyddesinfektion mittels des LINGNERschen Apparates, sowohl in abgedichteten, als auch nicht abgedichteten Räumen verglichen. Beide Methoden erwiesen von neuem, daß die Einw. des Formaldehyds nicht über eine gewisse Oberflächenwrkg. hinausging, dann war die Wirkungsweise eine verschiedene, je nachdem es sich um Zimmer mit wenig Möbeln oder mit viel Möbeln, Betten u. Kleidern handelte, da im letzten Falle größere Gesamtoberflächen zu desinfizieren waren. Bei sorgfältiger Abdichtung waren die Resultate besser, als bei teilweiser oder dort, wo jene nicht möglich war. Bei mangelnder Abdichtung zeitigte der LINGNERsche App. bessere Erfolge, wie das Autan. Der Desinfektionswert schien bei beiden Verff. nicht mit der Zunahme der Temperatur im Versuchsraum zu wachsen, obwohl gerade Autan bei Temperaturen von 12—15° speziell auf infizierte Fädenobjekte, soweit solche offen lagen, besser einwirkte. Ebensowenig ließ sich bei beiden Versuchsarten ein Unterschied konstatieren, ob die Testobjekte auf dem Fußboden oder in Tischhöhe lagen. Von den Testobjekten waren die Diphtheriebazillen am wenigsten, die Staphylokokken am meisten resistent; eine Mittelstufe nahm Typhus ein.

Digitized by Google

Zur Desinfektion eines mittelgroßen Schrankes sind 200—300 g Autan bei 4—5 Stunden Einw. erforderlich; bei der Zimmerdesinfektion mit Autan reichen $3^1/_2$ Stunden nicht aus, wenn man die vorgeschriebene Menge nicht erhöht. Am sichersten erscheint die 5 stündige Einw. Im übrigen stimmten die Angaben über die Wrkg. des Autans mit denjenigen überein, die schon PROSKAUER u. SCHNEIDER (Klin. Jahrb. **18**. 19) gemacht haben. (Hygien. Rdsch. **13**. 633—46. 1/6. Gießen. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. R. Gelston Atkins, *Der Gefrierpunkt der Milch.* Der mittlere Gefrierpunkt der Kuhmilch liegt bei —0,55°; die Abweichungen hiervon übersteigen nur selten 0,03° nach oben und unten. Die Best. des Gefrierpunktes und der D. der Milch genügt, um eine Verfälschung durch Wässerung oder Entrahmung erkennen zu können; im ersteren Fall steigt der Gefrierpunkt näher an 0°, im letzteren bleibt er unverändert. Zur Best. dient der gewöhnliche RAOULTsche App. mit einem BECKMANNschen Thermometer. (Chem. News **97**. 241—42. 22/5. Dublin. Trinity College. Chem. Lab.) RÜHLE.

C. Gerber, *Einwirkung der Säuren auf die Koagulierung der Milch durch die pflanzlichen Labfermente.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 577. 689; C. **1907**. II. 1637. 2064). Bei denjenigen pflanzlichen Labfermenten, welche bei allen Temperaturen rohe Milch schwieriger koagulieren, als gekochte — was in der Mehrzahl der Fälle zutrifft — wirken sämtliche SS. in geringen und mäßig großen Mengen verzögernd, in großen Mengen dagegen beschleunigend. — Bei denjenigen pflanzlichen Labfermenten, mit welchen die Koagulierung der Milch nur bei höherer Temperatur in rohem Zustande schwieriger, als in gekochtem ist, verzögern nur diejenigen organischen SS. die Koagulierung von Anfang an, welche, wie z. B. die Zitronensäure, mehr als 2 Säuregruppen enthalten. Die organischen SS. mit zwei Säuregruppen rufen in geringen Mengen eine Beschleunigung hervor, welche die darauf folgende Verzögerungsphase entsprechend abkürzt. Die organischen SS. mit nur einer Säuregruppe, sowie sämtliche Mineralsäuren wirken in jeder Dosis als Beschleuniger. — Bei den wenigen pflanzlichen Labfermenten, welche rohe Milch leichter koagulieren, als gekochte, wirken sämtliche Mineralsäuren und diejenigen organischen SS., welche weniger als 3 Säuregruppen enthalten, stets beschleunigend. Die dreibasischen organischen SS. sind in geringer Dosis Beschleuniger, in mäßig großer Dosis Verzögerer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1111—14. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. J. Larsen, *Fortpflanzung und Anwendung der Muttersäure.* Vf. teilt seine Erfahrungen über Gewinnung u. Erhaltung einer guten Muttersäure u. über deren Anwendung bei der Rahmsäuerung mit. (Maelkeritidende **20**. 791; Milch-Ztg. **37**. 241—42. 23/5. Egedal. Übers. von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Loock, *Renovierte Butter.* Verdorbene Anteile sibirischer u. dänischer Butter, sogen. „Staff", bilden als „Kratzbutter" einen wesentlichen Handelsartikel für die Herst. renovierter Butter. Das Raffinationsverf. besteht in der Entfernung der Käsestoffe, des Salzes und W. durch Schmelzen, in der Entsäuerung mittels Soda und der Behandlung des Fettes mit Wasserdampf. Das so behandelte Fett kommt als Schmelzbutter oder nach dem Kirnen mit Milch als „Naturbutter", „Tafelbutter" usw. in den Handel. Die angegebene Renovierung von Butter ist als unzulässig anzusehen allein schon aus dem Grunde, daß ein mit Zersetzungsprodd. eiweißhaltiger Stoffe durchsetztes Fett, dessen völlige Reinigung hiervon nicht festzustellen ist, nicht als Ausgangsmaterial für die Gewinnung eines mensch-

Digitized by Google

lichen Nahrungsmittels anzusehen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 195—98. 30/5. [22/5.] Düsseldorf.) RÜHLE.

G. B. Hylkema, *Goudakäse.* Angaben über die Art der Herst. und die Betriebsverhältnisse, in einer Tabelle geordnet. Nach Unterss. des Käses schwankt der Gehalt an Trockensubstanz zwischen 53,6 und 56,6% und der Fettgehalt der Trockensubstanz zwischen 45,5 und 50,4%. (Nederlandsch Weekblad voor Zuivelbereiding en Veeteelt **13**. Nr. 21; Milch Ztg. **37**. 243—44. 23/5. Übers. von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Kaffeinfreier Kaffee.* An Hand einer Schrift von WIMMER („Über Kaffein, Kaffee u. kaffeinfreien Kaffee"; vgl. auch Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 436; C. **1908**. I. 282) wird die Herst. kaffeinfreien Kaffees kurz geschildert. Der Kaffeingehalt verschiedener Kaffeesorten betrug in Prozenten:

vor der Behandlung . .	1,21	1,34	1,47	1,72	1,00	1,10	0,98	1,46
nach der Behandlung . .	0,18	0,16	0,08	0,23	0,10	0,14	0,08	0,22.

Kaffeinfreier Kaffee unterscheidet sich von kaffeinhaltigem hinsichtlich des Röstverlustes, des Gehaltes an wasserl. Extraktivstoffen und an Kaffeeöl nicht nennenswert. (Chem.-Ztg. **32**. 495—96. 20/5.) RÜHLE.

Edm. Hoppe, *Die Größenbestimmung der Fragmente des Kakaopulvers.* Best. der Länge, Breite und Dicke der einzelnen Fragmente der Marke „Afrikaner" der REICHARD-Kompagnie; die hierfür gefundenen Werte schwanken entsprechend zwischen 10,4—38,1 μ, 8,8—20,1 μ und 2,2—4,0 μ; die Mittelwerte aus allen Messungen sind entsprechend 23,0, 10,13 und 3,0 μ. 1 ccm des zusammengepreßten Pulvers enthält hiernach 1430×10^6 kleine oder 326×10^6 größte Teilchen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1140—41. 29/5. [29/4.].) RÜHLE.

K. Farnsteiner, *Der Ameisensäuregehalt des Honigs.* Die Annahme des V. von Ameisensäure in Honig beruht auf der Rk. mit $AgNO_3$. Vf. konnte durch Verss. an einigen Honigen nachweisen, daß Honig stark reduzierend wirkende flüchtige SS. enthält, nicht aber, daß diese SS. Ameisensäure sind; ist letztere vorhanden, so ist sie in freiem Zustande nur in Spuren, in gebundenem zwar in etwas größeren, aber noch immer geringen Mengen im Honig vorhanden. In einem der untersuchten Honige schienen verschiedene flüchtige SS., wahrscheinlich Fettsäuren, zumeist in gebundener Form, vorzukommen. Die Acidität des Honigs wird durch eine nichtflüchtige S. bedingt; deshalb empfiehlt Vf., die freie S. des Honigs bis auf weiteres als Äpfelsäure, da diese wahrscheinlich regelmäßig in vorwiegender Menge im Honig vorkommt, auszudrücken, und den Säuregrad in ccm Normallauge für 100 g Honig anzugeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 598—604. 15/5. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Beitrag zur Honiganalyse.* Vier Proben Coniferenhonig mit auffällig hohem Gehalt an Saccharose (10,21—13,78%), bei denen eine etwa stattgehabte Zuckerfütterung der Bienen nicht anzunehmen war, erwiesen sich durch Vergleich mit verbürgt reinen Honigen gleicher Herkunft als Coniferenhonig vermischt mit Honigtauhonig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 604—6. 15/5. Bern.) RÜHLE.

Digitized by Google

Medizinische Chemie.

Walter Wolff und **Alessandro Martinelli**, *Über einige Beziehungen zwischen Nieren- und Magenkrankheiten.* Vff. fassen ihre Ergebnisse wie folgt zusammen: Beim Nierengesunden wird das in der Nahrung vermehrt gegebene Chlor durch die Nieren ausgeschieden und hat auf den Cl-Gehalt des Magensaftes keinen Einfluß. Ebenso wirkt verminderter Chlorgehalt der Nahrung nicht herabsetzend auf den Cl-Gehalt des Magensaftes. Beim Nierenkranken, bei dem die Nierenfunktion in bezug auf die Cl-Ausscheidung geschädigt ist, äußert sich die Verminderung des Chlorgehaltes der Nahrung nicht sofort in einer Verminderung des Chlorgehaltes im Urin. Es ist vielmehr anzunehmen, daß bei Chlorentziehung der Körper sich zunächst durch Mehrausscheidung von einer gewissen Chlorretention befreit. Vermehrter *Chlorgehalt* der Nahrung steigert beim Nierenkranken die an sich schwache Chlorsekretion des Magens. Die gesteigerte Chlorsekretion bezieht sich auf den Saft des nüchternen Magens wie nach Probefrühstück u. betrifft in beiden Fällen hauptsächlich die freie HCl. — Vermehrter Chlorgehalt der Nahrung vermehrt beim Nierengesunden wie auch beim Nierenkranken jedenfalls zuerst die Harnmenge. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 450—67. 28/4. Berlin. Inn. Abt. u. Poliklinik des Augusta-Hospitals) RONA.

Julius Kóssa, *Über die Natur der toxischen Gicht.* Nach Verss. des Vf. handelt es sich bei der toxischen (Aloin-) Gicht des Geflügels nicht um eine einfache Harnsäureretention, sondern um einen echter Gicht ähnlichen Zustand. Auf den Stickstoff-Stoffwechsel des Kaninchens und des Hundes übt das Aloin keinen typischen Einfluß aus. — Weiterhin ergab sich, daß auch in Fällen ausgesprochener Vogelgicht nur minimalste Spuren von Harnsäure im Blute vorhanden sind, auch dann noch, wenn im Urin die Urate in außergewöhnlichem Maße ausgeschieden werden. — Im Beginne der Aloingicht wuchs die N-Menge des Blutes bedeutend (mehr als um ein Drittel), nach 24 Stdn. nach Einspritzung des Giftes sank sie bereits. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 113—30. 21/5. Budapest. Pharmakol. Inst d. K. ungar. tierärztl. Hochschule.) RONA.

A. Calmette, L. Massol u. **C. Guérin**, *Über die aktivierenden Eigenschaften gesunder, tuberkulöser oder mit Tuberkulin versetzter Tiere auf das Cobragift.* Die im Anschluß an die früheren Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 676; C. **1908**. I. 1640) angestellten Unterss. ergaben, daß die experimentelle, auf intravenösem Wege erzielte *Tuberkulose* immer im Serum eine Abspaltung von *Lecithin* hervorruft, wenn die Temperatur des Tieres fällt. Dasselbe verschwindet während den Fieberperioden. Tiere, welche tuberkulöse Schädigungen haben ohne Fiebererscheinungen, enthalten im Serum stets eine Lecithin liefernde Substanz, die Cobragift aktiviert. Je ausgedehnter die tuberkulösen Herde sind, desto reichlicher scheint die Substanz aufzutreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1076—79. [25/5.*]) LÖB.

M. Bouchacourt, *Radiographie der Lungen und Eingeweide von Föten und totgeborenen Kindern.* Die Beobachtungen von VAILLANT (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 942; C. **1908**. I. 282) werden bestätigt u. erweitert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1019. [18/5.*].) LÖB.

Maxime Ménard, *Über die Unmöglichkeit den wirklichen Tod durch Radiographie der inneren Organe zu diagnostizieren.* Vf. bestreitet auf Grund eigener

Digitized by Google

Beobachtungen die Sicherheit der von VAILLANT (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 885. 1310; C. **1908**. I. 282. 758) angegebenen radiographischen Methode. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1095—97. [25/5.*].) LÖB.

W. Van Rijn, *Einfluß von Glas und Spuren organischer Stoffe auf Sublimatlösungen.* Nach längerem Aufbewahren einer Sublimatlsg. 1 : 4000 ließ sich in der Fl. kein Hg mehr nachweisen, wohl aber hatte sich ein Nd. von HgCl und Quecksilberoxychlorid ausgeschieden. Ähnliches wurde mit einer Sublimatlsg. 1 : 5000 schon nach wenigen Tagen beobachtet. Die Erscheinung ist auf die Einw. der Glasflasche sowie des Korks u. von Spuren organischer Stoffe aus dem W. zurückzuführen. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 636—37. 30/5. Rotterdam.) HENLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Duparc und **F. Pearce**, *Über die optischen Konstanten einiger Mineralien und deren Schwankungen bei den verschiedenen Krystallindividuen eines Gesteines.* Die Vff. wollen an vielen Beispielen zeigen, daß in einem Gestein selten nur ein Typus einer isomorphen Reihe auftritt, sondern gewöhnlich mehrere, die sich nahe stehen und wenig abweichenden Mischungen entsprechen. Die Unterss. erstreckten sich auf den monoklinen Pyroxen, Hypersthen, die Hornblende, den Olivin und die Feldspäte. Bei den Fe-, Mg-Mineralien stehen sich die aufgefundenen Glieder der isomorphen Reihen meist so nahe, daß die optischen Unterschiede nur mittels sehr exakter Methoden nachgewiesen werden können. Zieht man in Betracht, daß auch die Endglieder jener Reihen bisweilen optisch nicht sehr voneinander abweichen, so erhellt, daß die chemische Analyse eines derartigen isolierten Gesteinsgemengteiles einen Mittelwert liefert und nicht die Zus. eines einzelnen Krystalls angibt. Entsprechende Resultate wurden auch bei den Feldspäten erhalten. Die Zahlenwerte sind im Original einzusehen. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 94—135. März.) ETZOLD.

F. Paschen, *Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot.* Vf. hat die Dispersion großer Steinsalz- und Sylvinkrystalle bis zu den Wellenlängen 16, bezw. 17,7 μ mittels des Bolometers untersucht. Die Resultate werden in Tabellen wiedergegeben und mit einer gut stimmenden Formel verglichen. (Ann. der Physik [4] **26**. 120—48. 12/5. [1/4.].) SACKUR.

Pierre Termier, *Schwerspat im plastischen Ton von Suresnes.* Aus den Pariser Tonen war bisher nur Cölestin bekannt, jetzt wurden auch durch roten Ton verkittete Aggregate von Baryttäfelchen aufgefunden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 135—36. März.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas.* Der Magnesit der Veitsch wird 6 Stunden lang bei höchster Weißglut zu Sintermagnesit gebrannt, das Pulver desselben wird dann mit einem teerartigen Bindemittel versetzt, durch Druck (300 Atmosphären) in Ziegelform gepreßt, getrocknet, längere Zeit im Mendheimofen gebrannt und so zu Magnesitziegeln verarbeitet. Der Sintermagnesit besteht aus stark lichtbrechendem, isotropem, amorphem Magnesiumoxyd und kleinen bräunlichen Körnchen (? eisenreichem Periklas), die beide Mikrolithen von Magnesioferrit (?) enthalten. Die Magnesitziegel bestehen überwiegend aus Periklas, ferner Magnesioferrit (mit jenem zusammen 94%) und Glaskitt, welcher etwa 58% SiO_2,

Digitized by Google

29% CaO und $13Al_2O_3$ enthält. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 305—10. 15/5. Leoben.) ETZOLD.

P. D. Quensel, *Über das gegenseitige Verhältnis zwischen Quarz und Tridymit.* Reine, künstliche Tridymitkrystalle hatten F. 1550°. Nach Verss. von DOELTER war bei 1575—1580° der ganze Tridymit geschmolzen. Bei Quarz ist F. mindestens 50° höher. DAY und SHEPHERD (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **22**. 265; C. **1906**. II. 1730) fanden wegen der angewendeten indirekten Methode für Tridymit den zu hohen F. 1625, denn Quarz geht zwar in Tridymit über, aber sehr langsam. Das Stabilitätsgebiet des Tridymits liegt zwischen F. und 900, das des Quarzes zwischen 900 und 150, von wo die Hydroxydverbindungen die stabile Form repräsentieren. Das Existenzgebiet des Tridymit geht bis 350°, vielleicht noch weiter herunter, das des Quarzes von 1000° bis Zimmertemperatur, u. das der Hydroxyde liegt unter 200°. Es sind also gemeinsame Gebiete, wo beide Modifikationen gleichzeitig existenzfähig sind, aber allerdings nur eine stabil ist. DAY und SHEPHERD setzen nach Verss. die Grenze zwischen Quarz u. Tridymit bei 800° u. bezweifeln, daß ein beiden gemeinsames Gebiet bestehe, sowie daß sich bei 520° (nach E. BAUR) Tridymit gebildet habe. Hiergegen wendet sich Vf. (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1906**. 728; C. **1907**. I. 291). (Anzeiger math.-nat. Kl. Akad. Wien **1906**. 22/11.; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. 176. 23/5. Ref. BAUER.) ETZOLD.

H. Bücking, *Über ein neues Vorkommen von Herderit.* Als große Seltenheit wurde im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge *Herderit* (Härte 5,5—6, D. 2,987), auf zerfressen aussehendem Quarz sitzend, beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 294—95. 15/5. Straßburg.) ETZOLD.

G. Tschernik, *Ergebnisse einer Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Parisits und des gemeinsam mit ihm gefundenen Malakons.* In einem verwitterten Schriftgranit aus Mukdens Umgebung hatte Vf. prismatische Krystalle von *Parisit* und daneben dunkelgraue Krystallkörner von *Malakon* aufgefunden. Die Parisitkrystalle ähnelten in ihrem Krystallhabitus denjenigen aus Montana Ravailli unterschieden sich aber von denselben wesentlich durch ihren Gehalt an den seltenen Erden der Yttriumgruppe. Vf. hatte zwei Arten dieser Parisitkrystalle abgesondert. Die einen waren dunkelgrau, durchsichtig, D. 4,396, Härte 5—6. Ihre Zus. entsprach der Formel: $2[La_2(CO_3)_3F_2] + Ce_2(CO_3)_3F_2 + La_2(CO_3)_3 + Ce_2(CO_3)_3 + 2CaF_2 + Na_2CO_3 \cdot Y_2(CO_3)_3 + 4H_2O$ und betrug:

Komponenten:	Ce_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	CO_2	H_2O	F
%-Gehalt theoret.:	21,21	32,89	8,19	—	3,78	2,09	23,71	2,43	6,40
%-Gehalt gefund.:	21,88	33,11	7,86	0,28	3,78	2,28	23,69	2,45	6,37

Die zweite Krystallart war gelblichgrau undurchsichtig, D. 4,331, Härte 4—5. Ihre Zus. entsprach der Formel: $2[La_2(CO_3)_3Fe_2] + Ce_2(CO_3)_3F_2 + La_2(CO_3)_3 + Ce_2(CO_3)_3 + 2CaF_2 + Na_2CO_3 \cdot Y_2(CO_3)_3 + 5H_2O$, nämlich:

Komponenten:	Ce_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	CaO	Na_2O	CO_2	H_2O	F
%-Gehalt theoret.:	21,93	32,53	8,60	3,73	2,06	23,40	2,99	6,31
%-Gehalt gefund.:	21,81	32,62	8,76	3,69	2,15	22,94	2,93	6,16

Die dunkelgrauen, undurchsichtigen Einschlußkörner von *Malakon* hatten D. 4,016 und Härte etwas größer als 7. Ihre Zus. war:

Komponenten:	SiO_2	SnO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	MnO	Y_2O_3	CaO	H_2O
%-Gehalt:	29,67	0,10	49,04	3,43	0,03	4,55	2,99	9,07

Digitized by Google

(Notisbl. d. Petersb. Mineralog. Ges. **44**. 507—45. [1907] 5/5. [10/11. 1906]. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Ergebnisse einer Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des gemeinsam gefundenen Magnetits, Knopits und Polimignits.* In einem Sienit sibirischer Herkunft hatte Vf. in dessen Orthoklasmasse dunkle Krystalleinschlüsse gefunden, die aus folgenden Individuen bestanden: a) eisenschwarzen, magnetischen, rhombisch-dodekaederischen Krystallen u. Krystallkernen von der Härte 6, D. 5,075. Die ersten hatten die Zus.: $40(Fe_2O_3 + FeO) + 8MnO + 2SiO_2 + 2TiO_2$, die zweiten die Zus.: $40Fe_2O_3 + 37FeO + 12MnO + SiO_2 + 3TiO_2 + Cr_2O_3$, bestanden also aus *Magnetit* vermengt mit *Thephroit;* b) bleigrauen, regulären Oktaedern von der Härte 5—6, D. 4,122, u. der Zus.: $[Ca(Fe,Mn,Mg)]_3[Ce(La,Di,Er,Y)]_2 \cdot Ti_3O_{12}$, die eine Abart des Tschewkinits den *Knopit* darstellten, und c) aus samtschwarzen Prismen von der Härte 6—7, D. 6,337, und der Zus.:

$$9\left\{\begin{matrix}Na_2O \cdot ZrO_2\\4(CaO \cdot ZrO_2)\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}Ce_4(Nb_2O_7)_3\\4[Y_4(Ta_2O_7)_3]\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}2MgO \cdot TiO_2\\2[2(Fe,Mn)O,TiO_2]\end{matrix}\right\},$$

die dem *Polimignit*, einer Abart des Äschynits gehörten. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 75—96. 5/5. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Über die chemische Zusammensetzung einer Monasitsandprobe aus Nordamerika.* Die untersuchte Monazitprobe stammte aus Carolina u. bestand aus grobkörnigem Sande honiggelber Farbe, der 78,39% Monazit enthielt. Die Monazitkörner stellten gut ausgebildete, teilweise abgerundete Krystalle von honiggelber, zum Teil grünlicher Farbe dar, deren Härte ca. 5, und die chemische Zus. folgende war:

SiO_2	(Nb_2O_5, Ta_2O_5)	ZrO_2	P_2O_5	ThO_2	Ce_2O_3
1,60%	4,12%	3,25%	23,43%	1,22%	45,40%
$(La,Tr,Nd)_2O_3$	Y_2O_3	MnO	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3
6,56%	2,07%	Spur	5,58%	3,62%	2,49%

Auffallend ist der relativ hohe Gehalt an Ce_2O_3, Al_2O_3 und an Eisenoxyden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 243—54. 5/5. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

G. Tschernik, *Über die chemische Zusammensetzung eines Äschynits.* Die untersuchte Äschynitprobe stammte aus Norwegen von der Insel Hittero. Sie stellte undurchsichtige Krystalle von eisenschwarzer Farbe dar, die in Feldspat eingesprengt waren, deren Härte 5—6, D. 5,142, betrug. Die Analyse dieser Krystalle zeigte folgende prozentische Zus.:

TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Ce_2O_3	Y_2O_3	ThO_2	CaO	FeO
22,51%	23,74%	6,91%	19,58%	4,59%	15,52%	2,50%	4,24%

dazu Spuren von SiO_2, SnO_2 und Al_2O_3.

Diese Zus. entspricht angenähert der Formel:

$$2[2(Ce_2O_3) \cdot 3TiO_2] + 4(ThO_2 \cdot TiO_2) + Y_2(NbO_3)_6 + 3(CaO \cdot TiO_2) + 3(Fe \cdot Nb_2O_6) + Fe \cdot Ta_2O_6 + 6TiO_2.$$

Es ist zu beachten, daß die aus Äschynit abgeschiedene *Niobsäure* abnormes chemisches Verhalten aufwies, was Vf. auf eine noch unbekannte Beimengung zurückführt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 389—95. 5/5. [5/11. 1907.] Petersburg. Chem. Lab. d. Acad. d. Wiss. Sep. vom Vf.) V. ZAWIDZKI.

Digitized by Google

Georges Lespineux, *Die Witheritmine von Settlingstone (Northumberland).* Die Grube liefert jährlich 6000 t, das sind $^5/_6$ des Gesamtjahresertrages an jenem Mineral. Der Witherit durchsetzt den Kohlenkalk gangförmig, enthält Bruchstücke des Nebengesteines u. lokal Bleiglanz. Auf Drusenräumen sitzen auch Schwerspat, Pyrit u. Blende, letztere bilden auch derbe Körner im krystallinen Witherit, von dem die Tonne 60 Mark kostet. (Bull. soc. géol. Belgique **32**. 13. 61—64; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 180. 23/5. Ref. BAUER.) ETZOLD.

P. Marshall, *Die Geologie von Dunedin (Neu-Seeland).* Als neu werden folgende Gesteinstypen eingeführt: 1. *Ulrichit*, ein camptonitischer Typus von Tinguait, enthält Nepheline von 2 und Feldspäte von 4 cm Durchmesser. Sanidin ist reichlicher als Anorthoklas. Sonst finden sich noch Einsprenglinge von Hornblende, Analcim, Olivin und Ägirin. Die Grundmasse besteht aus Sanidin, Hornblende (Barkevikit) u. Ägirin. Zus. unten 1 u. 2. — 2. *Kaiwekit* ein dunkelgrünes Effusivgestein mit zahlreichen großen, glänzenden Feldspateinsprenglingen (Anorthoklas), ferner Ägirinaugit, Serpentinpseudomorphosen nach Olivin, Körnern von hellbraunem Augit mit Ägirinaugitsäumen, gelegentlich Hornblende oder auch reichlichem Oligoklas in einer aus Feldspatleisten u. Ägirinaugitkörnchen bestehenden Grundmasse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	Summe
1.	53,64	18,26	4,66	2,72	3,70	1,53	5,51	5,86	0,12	3,73	99,73
2.	53,28	16,38	6,11	4,52	3,09	2,50	6,42	4,18	0,15	3,52	100,15.

(Quart. Journ. Geol. Soc. London **62**. 381—424; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 229 bis 235. 23/5. Ref. SALOMON.) ETZOLD.

F. Dienert, *Über zwei Fehlerquellen bei den Fluoresceinversuchen.* Bei der Unters. der Tageswässer u. Quellen des Kalkgebietes von CHAMPIGNY beobachtete Vf. die Ggw. einer grünlichblau fluoreszierenden Substanz in diesen Wässern. Diese Substanz konnte durch Filtration mittels der Chamberlandkerze in allen Tageswässern, sowie in den Quellen nach einem Gewitter oder starken Regen nachgewiesen werden. Die zweite Fehlerquelle liegt in der wechselnden Geschwindigkeit der unterirdischen Wasserläufe. Vf. beobachtete in einem Falle, daß das Fluorescein in 33 Tagen nur 8 km, in einem anderen Falle in 20 Tagen nur 600 m zurücklegte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1125—26. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

O. Mengel, *Über die Temperatur der Mineralwässer der Ostpyrenäen.* Eine Wiederholung der vor etwa 80 Jahren von ANGLADA an 20 Quellen der Ostpyrenäen ausgeführten Temperaturmessungen ergab Abweichungen von höchstens $\pm$ 0°2 und damit die Unveränderlichkeit der Temperatur dieser Mineralwässer. Da die Temperatur einer Quelle als direkte Funktion der Tiefe, aus welcher diese entspringt, betrachtet wird, so scheint aus den Beziehungen zwischen der Temperatur u. der geologischen Struktur zu folgen, daß bei einer schiefen antiklinalen Schicht im allgemeinen die Ablagerung der sedimentären Reihe auf das krystallinische Gestein unter dem Einfluß der tangentialen Stöße der Tertiärzeit auf der normalen Flanke in eine weit größere Tiefe vorgedrungen ist, als auf der rückwärtigen Flanke. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1126—28. [25/5.*].) DÜSTERB.

Analytische Chemie.

W. Elborne u. C. M. Warren, *Bemerkung über das Vorkommen von Kupfer in Filtrierpapier und die dadurch stattfindende Beeinflussung der mit Papierbrei ge-*

Digitized by Google

klärten Sirupe. Vff. haben alle möglichen Sorten von Filtrierpapier untersucht u. in allen Spuren von Cu gefunden, ebenso stellten sie fest, daß Sirupe, die mit Papierbrei aus solchem Filtrierpapier geklärt worden waren, Spuren von metallischen Verunreinigungen (Cu) enthielten. Eine schnelle Methode des Cu-Nachweises im Filtrierpapier ist die Flammenrk., die man mit der Asche des Papiers ausführt. Vff. weisen darauf hin, daß außer durch das Filtierpier das Cu auch noch durch vieles anderes in Nahrungsmittel gelangen kann. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 692. 23/5.)
HEIDUSCHKA.

Raymond Ross u. J. P. Leather, *Neuer Apparat für Gasanalyse.* Der App. besteht aus einem Meßgefäß mit einem Dreiwegehahn, das durch Gummischlauch mit einem Quecksilberniveaugefäß u. mit einem 800 mm-Rohr verbunden ist. Das Meßgefäß kommunisiert mit 8 Absorptionspipetten durch eine Capillare, die mit den in Fig. 2 wiedergegebenen Hähnen versehen ist. Durch Heben des Niveaugefäßes werden das Meßgefäß und alle Verbb. mit Quecksilber gefüllt, das man auch durch die Hähne fließen läßt, bis die kleinen Becher zur Hälfte gefüllt sind. Dann stellt man das Quecksilberniveau auf die Marke des Meßgefäßes ein u. liest den Barometerdruck einschließlich des Wasserdampfdruckes ab, weshalb mit dem Quecksilber eine ausreichende Menge W. in den App. eingeführt werden muß. Das Barometerrohr wird nun abgesperrt u. das zu untersuchende Gas genau unter Barometerdruck bis zur Marke des Gefäßes eingefüllt. Zur Überführung des Gases in die Absorptionspipetten hebt man das Niveaugefäß und treibt das Quecksilber in der Capillare in den kleinen Becher, bis das Gas den dreifach gebohrten Hahn erreicht, worauf der kleine Hahn geschlossen wird. Nachdem man dann die Absorptionsflüssigkeit bis zur Bohrung des Hahnes emporgetrieben hat, wird der Hahn gedreht u. das Gas in die Pipette gebracht. Nach beendeter Absorption wird das Gas in umgekehrter Weise wieder in das Meßgefäß gebracht, wobei man das Quecksilber in den kleinen Bechern zur Verdrängung des Gases aus den verbindenden Capillaren benutzt. Das Quecksilber wird nach erfolgter Verbindung mit dem 800 mm-Rohr wieder auf die Marke eingestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 491. 30/5. [3/4.*] Manchester.)
FRANZ.

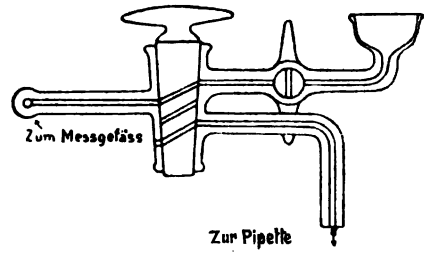


Fig. 2.

O. Wendler, *Verdünnungsapparat für Rahm zwecks Untersuchung in den Butyrometern zur Milchfettbestimmung.* Der App. besteht in einem 50 ccm fassenden Rundkolben, dessen Hals an der Stelle der Marke eingeschnürt ist; er wird verschlossen durch einen ausgehöhlten, gut eingeschliffenen Stopfen, dessen Höhlung genau 5 ccm faßt und durch eine genau aufgeschliffene Glasplatte verschließbar ist. Der Stopfen wird mit Rahm gefüllt, der nach dem Einführen des Stopfens in den Rundkolben, wobei die Glasplatte abfällt, leicht ohne Verlust mit den darin befindlichen 50 ccm W. zu mischen ist. (Milch-Ztg. **37**. 232—33. 16/5. Leipzig. Lab. Dr N. GERBERs Co. m. b. H.)
RÜHLE.

H. Leemann, *Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas.* Mit der folgenden Vorrichtung lassen sich für die Entw. der CO_2 bei der N-Best., besonders bei der *Elementaranalyse* von schwer verbrennlichen Substanzen, die Vorteile des KIPPschen App. — daß der CO_2-Strom, wenn die Luft verdrängt ist, vollständig abgestellt werden kann — mit der Einfachheit und Bequemlichkeit des einfachen Bicarbonat-

Digitized by Google

rohres vereinigen: Man schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiweghahn ein, von welchem ein Arm ein kleinen Quecksilberabschluß hat. Man leitet, bis die Luft verdrängt ist, CO_2 in der Richtung Bicarbonatrohr—Verbrennungsrohr, dreht dann den Hahn um 90°, so daß die Verbindung zum Verbrennungsrohr abgeschlossen ist und die CO_2 durch den Hg-Abschluß entweichen kann. Sobald bei der Verbrennung keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um 90° zurück und leitet die CO_2 zur vollständigen Verdrängung des N wieder in der Richtung Bicarbonatrohr—Verbrennungsrohr. (Chem.-Ztg. 33. 496. 20/5. Zürich.) BLOCH.

H. Henriet und **M. Bonyssy**, *Über eine volumetrische Methode, welche die gleichseitige Bestimmung der Kohlensäure und der anderen Säuren der Luft ermöglicht.* Teilt man die Alkalilsg., welche zur Absorption der atmosphärischen SS. gedient hat, in zwei Hälften und titriert die eine Hälfte nach der von HENRIET früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 125; C. 96. II. 512) angegebenen Weise, so muß das der Ablesung entsprechende Volumen Essigsäure mit 2 multipliziert werden, um die Gesamt-CO_2 zu liefern. Trägt man alsdann in die andere Hälfte der alkal. Fl. $BaCl_2$ ein und titriert ohne vorherige Filtration das Alkali mit Essigsäure zurück, so erhält man unter Berücksichtigung eines unter den gleichen Bedingungen angestellten blinden Vers. die Gesamtmenge der in der Luft enthaltenen Säuren, ohne mit 2 zu multiplizieren. Sind A die in der Luft enthaltenen Säuren außer CO_2, C die atmosphärische CO_2, n, bezw. p die Ablesungen des blinden, n', bezw. p' diejenigen des eigentlichen Vers. bei der ersten, bezw. zweiten Best., so ergibt sich $A = 2\,(n-n') - (p-p')$ u. $C = 2\,[(p-p') - (n-n')]$. Ist $A = 0$, so ist $2\,(n-n') = p-p'$, d. h. beträgt die Differenz zwischen den Ablesungen bei der ersten Best. genau das Doppelte der Differenz in der zweiten Best., so wird $C = 2\,(n-n')$ oder $p-p'$. Bei der direkten Titration ohne $BaCl_2$ muß man indessen darauf achten, daß das Verhältnis des Carbonatalkalis zum Gesamtalkali $^2/_5$ nicht übersteigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1100—1. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. J. Van Schermbeek, *Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Aciditât von Böden von Dr. H. Süchting.* Die vorliegende Veröffentlichung polemisiert gegen die genannte Arbeit von SÜCHTING (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151; C. 1908. I. 760) und gegen die ihr zugrunde liegende Methode von TACKE (Chem.-Ztg. 21. 174; C. 97. I. 721). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 489—97. 29/4. [13/2.] Wageningen [Niederlande]. Hochschule f. Bodenkultur.) POGNER.

C. A. Mooers und **H. H. Hampton**, *Die Abscheidung von Ton bei der Humusbestimmung.* Verschiedene Autoren haben darauf hingewiesen, daß die offizielle Methode der *Humusbest.* mit Fehlern behaftet ist, die hauptsächlich dadurch veranlaßt werden, daß der Ton mit dem Humusextrakt gewogen und das im Ton gebundene W. als Humus gerechnet wird. Zur Vermeidung dieses Fehlers haben CAMERON u. BREZEALE (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 29) eine Filtration des Extraktes durch ein PASTEUR-CHAMBERLANDsches Filter u. Best. des Humus im klaren Filtrate vorgeschlagen. PETER u. AVERITT (Ky. Sta. Bull. No. 126. 63) empfehlen, den Fehler dadurch zu korrigieren, daß vom Gesamtgewicht 10% des nach dem Verbrennen des Humus verbleibenden Rückstandes abgezogen werden. Nach Angaben der Vff. (Tenn. Sta. Bull. 19. No. 4. 50) kann der Fehler dadurch vermieden werden, daß man das tonhaltige ammoniakalische Humusextrakt auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Dabei wird der Ton flockig und kann nach Extraktion mit 4%ig. NH_3 durch ein gewöhnliches Filter zurückgehalten werden. In der Regel sind zwei Verdampfungen u. Filtrationen nötig, um ein klares Filtrat

Digitized by Google

zu erhalten, in dem Humus in üblicher Weise bestimmt werden kann. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über vergleichende Verss. mit den drei Methoden. Es wird gezeigt, daß die CAMERON-BREZEALEsche Filtrationsmethode sehr unbefriedigende Resultate gibt, hauptsächlich, weil Humus vom Filter absorbiert wird. Die Korrektionsmethode führt zu besseren Ergebnissen, doch stimmen Duplikatanalysen nicht immer überein, und der Korrektionsfaktor scheint nicht bei allen Böden zutreffend zu sein. Mittels der von den Vff. angegebenen Verdampfungsmethode können dagegen geringe Schwankungen im Humusgehalte eines Bodens festgestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 805—7. Mai. [4/3.] Knoxville, Tennessee Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

Ernest Linder, *Metanilgelb: seine Verwendung als selectiver Indicator.* Metanilgelb bildet mit trocknen Mineralsäuren violette Verbb., welche durch W. zers. werden, beim Trocknen aber zurückgebildet werden. Essigsäure zeigt diese Rk. nicht. Zum Nachweis von Mineralsäuren in wss. Lsg. taucht man Metanilgelbpapier in die Lsg. u. trocknet den Papierstreifen wieder; eine auftretende Violettfärbung zeigt Mineralsäuren an. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 485—88. 30/5. [4/5.*].) FRANZ.

H. Baubigny, *Bestimmung der Halogene in den organischen Chlorbromverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 630—33. 5/6. — C. **1908**. I. 2111.) DÜSTERBEHN.

H. Caron und **D. Raquet**, *Qualitative Analyse der Phosphate und anderer in saurer Flüssigkeit löslichen Salze.* Das nachstehend beschriebene Verf. beruht auf der Anwendung von Na_2O_2 u. ist sowohl beim gewöhnlichen Nachweis der Metalle in wss. Lsg., als auch bei der Analyse von ausschließlich in SS. l. komplexen Salzgemischen verwendbar. Das durch Kochen vom gel. H_2S befreite Filtrat der H_2S-Gruppe wird in der Siedehitze mit HNO_3 behandelt und darauf mit NH_4Cl u. NH_3 gefällt. Diesen Nd. trägt man in 10%ig. Sodalsg. ein, behandelt ihn mit etwas Na_2O_2 und kocht einige Augenblicke. In der Lsg. befindet sich das Al als Hydrat oder Phosphat, das Cr als Chromat und sämtliches mit in den Nd. übergegangenes Zn. Diese Lsg. kann außer zum Nachweis der eben genannten Metalle auch zur Best. der im obigen ammoniakalischen Nd. enthaltenen SS., wie Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, HF etc., dienen. Den bei der Na_2O_2-Einw. verbliebenen unl. Rückstand behandelt man mit k. 10%ig. Essigsäure; ungel. bleibt der größte Teil des Mn als Superoxydhydrat und das gesamte Fe als Phosphat, gel. werden die Erdalkaliverbb. Die Best. der letzteren erfolgt nach dem Verf. der Vff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1061; C. **1907**. I. 507) und demjenigen von BAUBIGNY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 326; C. **95**. I. 1040). — In einer dichotomischen Tabelle ist der ganze Analysengang von den Vff. zusammengestellt worden.

Ni u. Co finden sich in dem Analysengang nicht, weil ihre Verbb. in den Ammoniumsalzlsgg. all. sind und daher nicht in den ammoniakalischen Nd. übergehen werden. Das Ni würde man event. in der essigsauren Lsg. finden, während das Co durch das Na_2O_2 in braunes Oxyd verwandelt wird, welches beim Mn in dem unl. Rückstand bleibt. — Etwa vorhandenes Uran geht ebenfalls in den ammoniakalischen Nd. über und wird darauf durch das Na_2O_2 in Lsg. gebracht; aus dieser Lsg. wird es durch NH_3 zusammen mit Al gefällt und durch seine Löslichkeit in Ammoniumcarbonatlsg. charakterisiert. — Man hüte sich, einen ev. Nd. von SiO_2 als Tonerde anzusprechen und prüfe die Löslichkeit des Nd. in verd. SS. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 622—26. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Charles Robert Sanger u. **Otis Fisher Black**, *Quantitative Bestimmung von*

Digitized by Google

Arsen durch die Gutzeitsche Methode. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 121—153. — C. **1908**. I. 169.) MEUSSER.

S. W. Parr, *Natriumperoxyd bei gewissen quantitativen Prozessen.* Vf. beschreibt die Ausführung einer Anzahl quantitativer Bestst. mittels *Natriumperoxyd* in der PARRschen Calorimeterbombe. Für die *Bestimmung von Schwefel und Arsen in Eisen- und Kupferpyriten*, die *Bestimmung von Schwefel in Kohlen, Koks, Aschen* etc. und für die *Bestimmung von Schwefel in Kautschuk* wird ein Schmelzgemisch verwendet, das aus 10 g Na_2O_2, 0,5 g Kaliumchlorat u. 0,5 g Benzoesäure (Schmelzgemisch 1) besteht. Arsen befindet sich in der Schmelze als Natriumarsenat und kann nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. — Bei der *Bestimmung von Halogenen, Schwefel, Phosphor, Arsen etc. in organischen Verbindungen* benutzt man eine Schmelzmischung aus 10 g Na_2O_2, 1—2 g Boro-Magnesiumgemisch u. 0,3 bis 0,5 g der organ. Substanz (Schmelzgemisch 2). Das Boro-Magnesiumgemisch ist zusammengesetzt aus 5 Tln. fein gepulverter Borsäure, 4 Tln. gepulvertem Kaliumnitrat u. 1 Tl. gepulvertem Magnesium. Leicht flüchtige organische Verbb. werden in einem, in eine Kapillare ausgezogenen dünnwandigen Glaskügelchen abgewogen, das man so in die Bombe einführt, daß sich die Kapillare am Boden befindet. — Mit Hilfe des Schmelzgemisches 2 kann auch fein verteiltes *Carborundum* verbrannt werden. Der C-Gehalt wird in der Schmelze volumetrisch bestimmt. Aus einer besonderen Probe entfernt man Fe mit einem Magneten und bestimmt freies SiO_2 durch Abrauchen mit HF, die auf das Si des Carbids nicht einwirkt. Durch Abzug des freien SiO_2 vom Gesamt-SiO_2-Gehalt der Schmelze erhält man das als SiC gebundene Si. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 764—70. Mai. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

D. F. Calhane, *Das relative Oxydationsvermögen des Natriumperoxyds und dessen Anwendung bei der qualitativen Analyse.* Der *Nachweis von Chrom* bei der qualitativen Analyse beruht auf der Oxydation zum Chromat und der Fällung von Bleichromat in essigsaurer Lsg. Die Oxydation wird meist dadurch bewirkt, daß man eine Lsg. der Hydroxyde in konz. HNO_3 mit Kaliumchlorat behandelt. Nach vergleichenden Verss. des Vfs. mit Bromwasser, Kaliumchlorat u. HNO_3 u. *Natriumperoxyd* wird die Oxydation unter den bei der qualitativen Analyse gegebenen Versuchsbedingungen (Gegenwart großer Mengen Eisen- und Aluminiumhydroxyd) am schnellsten u. sichersten durch Na_2O_2 bewirkt. Während 0,0008 $Cr(OH)_3$ (= 0,0005 Cr) bei Anwendung von Kaliumchlorat und HNO_3 nicht mehr nachgewiesen werden konnten, ermöglicht die Peroxydmethode einen sicheren Nachweis. Die gebräuchliche Methode des Schmelzens der Hydroxyde des Eisens, Aluminiums u. Chroms mit Kaliumnitrat und Soda auf Platin ist ebenso scharf, wie die Peroxydmethode. Bei der Verwendung reiner Chromalaunlsgg. wurde auch bei Ggw. von 0,0005 g Chromoxyd kein Bleichromatnd. erhalten, wenn mit Na_2O_2 oxydiert wurde, während bei der Oxydation mit Bromwasser die Ggw. von 0,000125 g Chromoxyd nachgewiesen werden konnte. Dieser negative Ausfall der Probe wird dadurch veranlaßt, daß das Chromisalz zu *Perchromsäure* oxydiert wird. Das in der alkal. Lsg. vorhandene Na-Salz dieser S. ist beständig und verleiht der Lsg. eine gelbe Färbung. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure ruft Bleiacetat keinen Nd. hervor, weil das Bleiperchromat in dem vorhandenen Medium l. ist. Beim Stehen oder Erwärmen der Lsg. wird O_2 abgegeben, und das Perchromat geht in das Chromat über, das dann als der bekannte gelbe Nd. ausfällt (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 770—73. Worcester, Mass. Polytechnic. Inst.) ALEXANDER.

James Frederick Spencer u. **Margaret Le Pla**, *Quantitative Trennung des Thalliums vom Silber.* Eine schnelle u. quantitative Trennung der Salze des *Silbers*

Digitized by Google

u. *Thalliums* erzielt man durch Behandlung der Salzlsg. mit einem lebhaften Chlorstrom, wobei das Thallium zum all. Thallichlorid oxydiert wird u. das Silber als Chlorid gefällt wird. Das Filtrat vom Chlorsilber wird eingeengt u. mit fl. oder gasförmigem Schwefeldioxyd reduziert; nach dem Wegkochen des überschüssigen Reduktionsmittels fällt man das Thallium als Thallojodid. Die Abweichungen der Resultate von den berechneten Werten betragen für das Silber höchstens 0,1%, für das Thallium 0,2—0,4%. — *Thallochlorid* ist in wss. Kaliumcarbonatlsgg. beträchtlich leichter l. als in W.; so lösen sich 3,86 g Thallochlorid bei 25° in 1 l W., aber 21,84 g in 1 l einer 5 n. Kaliumcarbonatlsg. Die Kurve für die Abhängigkeit der Konzentration des Thallochlorids von der des Kaliumcarbonats ist eine Hyperbel u. enthält keine Anzeichen für die B. eines Doppelsalzes. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 75. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 858—61. Mai. Bedford College. Chem. Lab.) FRANZ.

C. M. Johnson, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl, Eisenlegierungen und Graphit.* Vf. beschreibt einen elektrischen Widerstandofen für die *Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl, Eisenlegierungen, Graphit* etc., der es ermöglicht, die Verbrennungen bei höherer Temperatur (940—960°) und zwar meist nur im Sauerstoffstrome ohne Anwendung von Mennige vorzunehmen. Die Verss. des Vf. erweisen die Überlegenheit der Methode über die übliche Methode der Verbrennung mit Mennige im Gasofen. Näheres über die Konstruktion des Ofens u. die Ausführung der Bestst. muß aus dem mit einer Abbildung versehenen Original ersehen werden. Die Apparatur kann von der Scientific Materials Co. in Pittsburg bezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 773—79. Mai. Pittsburg Pa., Lab. of the Steel Works. Crucible Steel Co. of America.) ALEXANDER.

Hermann Grossmann und **Walter Heilborn**, *Über den gleichzeitigen qualitativen Nachweis von Nickel und Kobalt.* Die von GROSSMANN u. SCHÜCK (Chem.-Ztg. **1907**. 535; C. **1907**. II. 183) mitgeteilte Methode zur Erkennung des Ni mit Dicyandiamidinsalzen bei Ggw. von NH_3 und Alkalihydroxyd läßt sich auch mit besonderem Vorteil zum gleichzeitigen Nachweis von Ni und Co in einer Operation verwenden. — Man versetzt die zu untersuchende Lsg. mit NH_3 im Überschuß, fügt Rohrzuckerlsg., dann *Dicyandiamidinsulfatlsg.* und schließlich NaOH hinzu, wobei in Ggw. von viel Ni stets Farbenumschlag in Gelb bis Rotgelb, bei Anwesenheit größerer Mengen Co eine intensiv rote bis rotviolette Lsg. entsteht. Da, auch wenn viel Ni vorhanden ist, das schön krystallisierte gelbe Nickeldicyandiamidin sich sehr schnell absetzt, so erkennt man geringe Mengen Co an der violetten bis violettroten Farbe der über dem Nd. stehenden Lsg. Umgekehrt bewirkt, bei Ggw. von viel überschüssigem Co, auch eine geringe Menge Ni stets die Ausfällung des krystallisierten Nickeldicyandiamidins (bei sehr wenig Ni erst nach einiger Zeit). — Vff. haben sich des vorstehenden Verf. auch bei der quantitativen Analyse von Walznickel mit bestem Erfolg bedient und werden später darüber berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1878—80. 13/6. [26/5.].) JOST.

H. W. Woudstra, *Über die Genauigkeit colorimetrischer Bleibestimmungen.* (Vgl. Chemisch Weekblad 5. 185 u. 207; C. **1908**. I. 1730.) Vf. bespricht wie in der angezogenen Arbeit die Literatur eingehend und berichtet über eigene Verss. In diesen wurden im Erlenmeyerkolben 125 ccm W., gemessene Mengen $PbNO_3$-Lsg. gegeben u. etwas konz. HCl. Dann wurde 1 Stde. H_2S eingeleitet. Am nächsten Tage wurde filtriert, der Nd. gewaschen und in einigen Tropfen h. HNO_3 (D. 1,20) gel., die Lsg. verdampft, der Rückstand mit 2 ccm gesättigter Natriumacetatlsg. übergossen. Die Lsg. wurde mit H_2O verdünnt, in das Colorimeterrohr gespült,

Digitized by Google

mit 10 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und 10 ccm KOH-Lsg. versetzt. In das Vergleichsrohr wurden ebenfalls 2 ccm gesättigter Na-Acetatlsg., 10 ccm H_2S-Wasser, 10 ccm KOH-Lsg. gegeben, dazu eine Anzahl ccm $PbNO_3$-Lsg. Zur Einstellung kommunizierte das Vergleichsrohr durch einen Kautschukschlauch mit einem Gefäß, welches Bleilsg. von bekanntem Gehalt enthielt. Bei Ggw. von der zehnfachen Menge Eisen fand Vf. den Bleigehalt 70% zu hoch, bei Abwesenheit von Eisen 40%. Bei großen Verdünnungen setzt Vf. zu der bleihaltigen Fl. 10 g $BaCl_2$ rührte bis zur Lsg. des Salzes u. schied das Blei durch 8 g Schwefelnatrium, gel. in 500 ccm W., die 50 ccm HCl (38%ig.) enthielten, als PbS ab. Durch energisches Rühren wird das PbS leicht filtrierbar und mit Hilfe von Asbestfilter und Saugpumpe von der Fl. getrennt. Die Genauigkeit der Bestimmung ist aus der angezogenen Arbeit ersichtlich. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 168—75. 25/5. [4/4.] Zaltbommel. Lab. d. höheren Bürgerschule.) MEUSSER.

Siegmund Holzmann, *Beiträge zur Bleibestimmung in Blei-Zinn-Legierungen.* Nach einer kritischen Zusammenstellung der bekannten Pb-Bestimmungsmethoden in Legierungen gibt Vf. folgendes Verf. an (vgl. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 911; C. **99**. I. 63): Die zu analysierende Legierung wird mit HNO_3 (D. 1,41) in einer Pt-Schale (200 ccm Inhalt) auf dem Wasserbade gelöst, dann dreimal mit konz. HNO_3 zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit so viel HNO_3 von 10 Volumen-% übergossen, daß die Schale $^3/_4$ gefüllt ist. Die vollkommen klare Pb-Lsg. wird, ohne sie von der Zinnsäure abzufiltrieren, in der Schale der Elektrolyse unterworfen. Zur Aufnahme des PbO_2 dient als Elektrode eine Pt-Schale von gleicher Form, aber nur halbem Volumen wie die erstere, mit mattierter Außenseite. Das Ende der Fällungen wird am besten wie folgt erkannt: Senkt man die Elektrode einige mm tiefer in den Elektrolyten, und zeigt sich dann nach $^1/_2$ Stunde keine neue Fällung mehr, so ist der Prozeß beendet. Nach dem Waschen mit W., A. und Ä. trocknet man die Elektroden 15 Min. bei ca. 100°. Die letzten Wasserreste werden durch vorsichtiges Erhitzen (nicht Glühen) der Pt-Schale von innen her über kleiner Flamme entfernt. Vf. beschreibt noch eingehend, wie sich diese Elektrolyse mit einfachen Hilfsmitteln u. mit der Lichtleitung von 110 Volt Gleichstrom bequem ausführen läßt. Die Ansicht, daß sich die Metalle beim Erkalten der geschmolzenen Legierung entmischen, fand Vf. bei seinen Vers. nicht bestätigt, die von den verschiedensten Teilen der Bierglasdeckel ausgeführten Analysen ergaben durchweg übereinstimmende Zahlen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 417—22. 28/5.) HEIDUSCHKA.

H. Baubigny, *Über die Trennung von Silberchlorid und -jodid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 629—30. 5/6. — C. **1908**. I. 1424.) DÜSTERBEHN.

G. S. Jamieson, L. H. Levy und **H. L. Wells**, *Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer.* Vff. fanden, daß *Cuprothiocyanat* analog wie andere reduzierende Substanzen (vgl. ANDREWS, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 756; C. **1903**. II. 682) durch Kaliumjodat scharf und quantitativ oxydiert wird. Entsprechend der Gleichung:

$$4CuSCN + 7KJO_3 + 14HCl = 4CuSO_4 + 7KCl + 7JCl + 4HCN + 5H_2O$$

werden dabei Cuprisalz, Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure gebildet. Die Methode ist ähnlich wie die von PARR (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 685; C. **1900**. II. 1037) angegebene Methode der Titration von CuSCN mit Permanganat, ist aber leichter ausführbar und genauer. Die Ggw. von Filtrierpapier beeinträchtigt die Titration nicht, CuSCN kann deshalb vor der Titration abfiltriert werden. Vff. fanden, daß auch andere organische Substanzen, wie A., Essigsäure, Ameisensäure

Digitized by Google

und Formaldehyd, bei der Jodattitration nicht störend wirken. Blei, Antimon und Silber müssen entfernt werden, was bei der Anwendung der Methode auf Erze durch Abrauchen mit H_2SO_4 geschieht. Vff. verwenden nicht wie ANDREWS saures, sondern normales Kaliumjodat an, das in reinem Zustande käuflich ist oder leicht nach der von GRÖGER (Ztschr. f. angew. Ch. 1894. 13; C. 94. I. 301) angegebenen Methode dargestellt werden kann. Das Salz muß vor dem Abwägen bei 100° getrocknet werden. Für die Titrationen verwendet man am besten eine Lsg., die im Liter ein Multiplum von 5,892 g KJO_3 (= 1 mg Cu pro ccm) enthält. 1 ccm einer Lsg., die 11,784 g KJO_3 im Liter enthält, entspricht 0,002000 g Cu.

Ausführungsform: 0,5 g des Erzes erhitzt man in einem 150 ccm-Kolben mit 6—10 ccm kons. HNO_3, am besten über freier Flamme zu gelindem Sieden, bis der größere Teil der S. entfernt ist. Man hält dabei den Kolben geneigt und in ständiger Bewegung. Wird dadurch das Erz nicht vollständig zers., so fügt man 5 ccm kons. HCl hinzu und kocht weiter, bis die Fl. auf 2 ccm eingedampft ist. Nun läßt man etwas abkühlen, setzt vorsichtig 6 ccm kons. H_2SO_4 hinzu und kocht von neuem, bis reichliche Mengen von SO_3-Dämpfen entweichen. Nach dem Abkühlen verd. man mit 25 ccm k. W., erhitzt zum Sieden und erhält die Fl. warm, bis sich die l. Sulfate vollkommen gelöst haben. Bei Ggw. von Ag setzt man einige Tropfen HCl hinzu, aber nicht so viel, daß vorhandenes Bleisulfat oder Antimonoxyd gelöst werden könnte. Dann filtriert man in ein Becherglas, wäscht Kolben und Filter mit k. W. gut aus, neutralisiert das Filtrat nahezu mit NH_3 und versetzt mit 10—15 ccm starken SO_2-W. Man erhitzt nun zum Sieden, fügt je nach der Menge des vorhandenen Cu 5—10 ccm 10%ig. Ammoniumthiocyanatlsg. hinzu, rührt gut um, läßt 5—10 Minuten lang absetzen, filtriert und wäscht das Filter mit h. W. gut aus, bis das Ammoniumrhodanat vollkommen entfernt ist. Das Filter samt Inhalt bringt man in eine mit Glasstopfen versehene 250 ccm-Flasche, reinigt den Glasstab und das Becherglas mit etwas angefeuchtetem Filtrierpapier von anhaftenden Resten des Nd. und bringt dies gleichfalls in die Flasche. Dann fügt man 5 ccm Chlf. und ein Gemisch aus 30 ccm kons. HCl und 20 ccm W. hinzu und läßt die Kaliumjodatlsg. einfließen. Nach jedem Zusatz schüttelt man kräftig um. Das Chlf. färbt sich in steigendem Maße violett, die Färbung verblaßt allmählich und verschwindet schließlich mit großer Schärfe. Bei Wiederholung der Titration braucht die Flasche nicht gereinigt und das Chlf. nicht weggegossen zu werden; es genügt, $^3/_5$ bis $^3/_4$ der Fl. mit der Hauptmenge des Filtrierpapiers zu entfernen.

Die KJO_3-Lsg. ist vollkommen beständig und kann jahrelang aufbewahrt werden. Es genügt meist, ein bekanntes Gewicht in einem bekannten Volumen W. zu lösen. Bestehen Zweifel an der vollkommenen Reinheit des Salzes, so stellt man die Lsg. unter Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen gegen reines Cu ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 760—64. Mai. New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab.) ALEXANDER.

F. Bourion, *Über die Bestimmung der Wolframsäure und ihre Trennung, im Gemisch mit anderen Körpern, durch Anwendung des Chlor-Chlorschwefel-Gemisches.* (Vgl. MATIGNON u. BOURION, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 760; C. 1904. I. 1191.) Das Verf. ist anwendbar, wenn die das W begleitenden Substanzen durch das Gasgemisch nicht verändert oder aber in nicht flüchtige Chloride verwandelt werden. Die zu analysierende Substanz befindet sich in einem Porzellan- oder Quarzglasschiffchen im Innern einer Röhre aus grünem Glas, die in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Zwischen der Röhre und dem Chlorentwicklungsgefäß ist der mit Chlorschwefel beschickte Kolben, welcher gelinde erwärmt wird, eingeschaltet. Das Chlor darf nur äußerst geringe Menge von Chlorschwefel enthalten. Das

Digitized by Google

andere Ende der Röhre ist schwach gebogen und ragt in ein mit W. gefülltes Röhrchen hinein, auf welches eine ebenfalls mit W. beschickte WILL-VARRENTRAPPsche Röhre folgt. Die Substanz wird zuerst 45 Minuten auf 180—190°, sodann ebensolange auf 220—250° und endlich 5—15 Minuten auf 250—500° erhitzt. Nach beendigter Operation wägt man das Schiffchen und trennt eventuell vorhandenes Oxyd, z. B. SiO_2, vom l. Chlorid, z. B. NaCl, durch W. Nunmehr spült man die große Röhre aus — etwa an den Wandungen haftende Wolframsäure löst man in ammoniakal. W. —, vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Inhalt der Absorptionsgefäße, konz. die Fl. auf dem Wasserbade, behandelt den Rückstand mit HNO_3 und raucht die H_2SO_4 im Sandbade ab. Den Rückstand nimmt man, wenn es sich um Wolframsäure allein handelt, mit Ammoniumnitratlsg., wenn Fe zugegen ist, mit einer salzsauren Ammoniumnitratlsg. auf und trennt die Wolframsäure durch Filtration ab. — Zum Schluß werden einige Analysenresultate mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1102—4. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Warynski und **Mdivani**, *Über ein Verfahren zur stannometrischen Bestimmung der Alkalivanadate.* Zinnchlorür kann zur volumetrischen Best. von Alkalivanadatlsgg. dienen, wobei das V_2O_5 quantitativ zu V_2O_4 reduziert wird. Der Endpunkt der Titration wird durch Tüpfeln mit einer wss. Ammoniummolybdatlsg. festgestellt, die durch den geringsten Überschuß an $SnCl_2$ blau gefärbt wird. Die Best. kann in der Kälte und in der Hitze, in schwefelsaurer oder salzsaurer Fl. ausgeführt werden. Die geeignetste $SnCl_2$-Konzentration dürfte etwa 2% sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 626—28. 5/6. [14/4.] Genf.) DÜSTERBEHN.

D. Holde u. **G. Winterfeld**, *Qualitativer und quantitativer Nachweis kleiner Mengen Benzol in Spiritus.* (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **26**. 154—57. Mai. — C. **1908**. I. 1492.) HAHN.

F. Utz, *Welchen Wert hat die Bestimmung des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Reaktion bei der Honiguntersuchung?* Erwiderung auf die Kritik von SCHWARZ (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 780; C. **1908**. I. 1989). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 607—9. 15/5. München.) RÜHLE.

E. van West, *Beiträge zur Analyse des Johannisbeersaftes.* Um das Verhältnis zwischen Trockensubstanzgehalt und D. festzustellen, wurden beide Werte bei 158 Proben käuflichen Johannisbeersaftes ermittelt, letztere mittels der WESTPHALschen Wage bei 15° und ersterer, indem 5 g Saft mit etwa 25 g Sand 2 Stunden auf dem sd. Wasserbade und hierauf im Trockenschranke ½ Stunde auf 105° erhitzt wurden. Besonders häufig fanden sich Säfte mit 7,5% Trockensubstanz, die zugehörigen DD. lagen dicht bei 1,036. Hieraus berechnet sich das Volumen von 1 g Trockensubstanz zu 0,537 ccm und das Verhältnis von Trockensubstanz (in Gewichts-%, p) zu D. (S) zu $S = \frac{100}{100 - 0{,}463 \cdot p}$. Hinsichtlich der hieraus sich ergebenden Zahlenwerte vgl. Vf. Chemisch Weekblad **5**. 216; C. **1908**. I. 1741. Die für S und p an obengenannten Säften ermittelten Werte schwanken innerhalb ziemlich enger Grenzen um die durch diese Formel bestimmte Kurve, und es genügt somit die Best. der D., um zu für die Bedürfnisse des Herstellers u. Händlers hinreichend genauen Werten für den Trockensubstanzgehalt zu gelangen. (Vgl. auch HOFMANN, Pharmaceutisch Weekblad **41**. 854; C. **1904**. II. 1259). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 595—98. 15/5. Rotterdam. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

Löffler u. **Uhlenhuth**, *Bericht über das Neisser-Sachssche Verfahren zur foren-*

Digitized by Google

sischen Untersuchung von Menschen- und Tierblut. Die auf Erfordern des Preußischen Kultusministeriums ausgeführten Nachprüfungen (vgl. auch nachstehende Referate) des oben angegebenen Verf. (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 44; **43**. Nr. 3; C. **1906**. I. 407; II. 1631) haben ergeben, daß dasselbe in Verdünnungen, in denen die gewöhnliche Präzipitinrk. nur noch ganz schwach sichtbare Trübungen liefert, noch deutliche Ausschläge gibt. Mit dem heute allgemein angewandten hochwertigen Serum, mit dem man bei 1:1000 sofort, bei 1:10000 nach 3, bei 1:20000 nach 5 Minuten deutliche Präzipitinrk. wahrnimmt, sieht man in der Regel auch bis zu 1:100000 nach längerer Zeit noch schwache Trübungen, welche sich dann bei Anwendung der NEISSER-SACHSschen Ablenkungsmethode noch als totale Ablenkung zeigen. Vff. konnten im Gegensatz zu anderen Autoren niemals beobachten, daß die Ablenkung viel weiter geht, als die makroskopisch sichtbaren Trübungen. Wie NEISSER u. SACHS hervorheben, soll ihre Methode eine Kontrolle für die biologische Rk. sein. Vff. schließen sich dieser Angabe an. In jedem forensischen Falle ist zunächst die gewöhnliche Präzipitinrk. nach den bekannten Vorschriften auszuführen; ist die Rk. positiv, so ist eigentlich eine weitere Kontrolle überhaupt überflüssig, da dann Zweifel nicht entstehen können. Jedoch wird man dann das Ablenkungsverf. heranziehen können, indem letzteres das, was man vorher als Präzipitinbildung notiert hat, in einer auf demselben Prinzip beruhenden Weise, aber als Farbenrk. zum Ausdruck bringt. Ist die gewöhnliche biologische Rk. negativ, die NEISSER-SACHSsche jedoch positiv, so ist in der Praxis auf den positiven Ausfall dieser Rk. allein kein Urteil über die Provenienz des Blutes abzugeben, zumal da in der betreffenden Blutlsg. ablenkende Substanzen vorhanden sein können, über deren Wesen und Bedeutung uns z. Z. noch jegliche Kenntnis fehlt. Auch erscheint es nötig, nicht nur die unter natürlichen Verhältnissen vorkommenden ablenkenden, sondern auch die an und für sich hämolytischen Substanzen weiterhin zu studieren. Die NEISSER-SACHSsche Methode ist sehr schwierig auszuführen und umständlich. (Klin. Jahrbuch **19**. 42—51. Juni. Greifswald. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. **Wassermann**, *Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Untersuchung von Menschen- und Tierblut.* Die Nachprüfungen wurden in Gemeinschaft mit **Albert Schütze** ausgeführt. Man ist mit Hilfe des Verf. imstande, die Herkunft einer Eiweißart spezifisch zu bestimmen. Das Verf. ist in dieser Hinsicht die empfindlichste bisher bekannte Methode und gestattet daher die Diagnose noch bei solchen geringen Eiweißmengen, bei denen die Präcipitierungsmethode keinen sicheren Schluß mehr zuläßt. Der die Erkennung der Blutart gestattende Ausschlag, welcher bei dem NEISSER-SACHSschen Verf. in der Auflsg., bezw. Nichtauflsg. einer Blutkörperchenaufschwemmung besteht, ist ein sehr sinnfälliger. Es kommen dabei nur diejenigen Proben in Betracht, in denen entweder eine vollkommene Hemmung oder Auflsg. der vorhandenen Blutkörperchen eingetreten ist. Es ist notwendig, vollkommen steril zu arbeiten. Alle Röhrchen, welche Methämoglobinbildung anzeigen, sind auszuschalten, denn sie ist ein Zeichen, daß in den betreffenden Proben Bakterienwachstum eingetreten ist. — Das NEISSER-SACHSsche Verf. ist um vieles komplizierter, als die Präcipitierungsmethode, und weist deshalb auch mehr Fehlerquellen auf; es ist als eine Ergänzungsrk. zu letzterer zu betrachten und besonders in solchen Fällen, in welchen infolge des sehr geringen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials (sehr kleine Blutflecken) das Präcipitierungsverf. nur einen schwachen positiven Befund ergibt. Es empfiehlt sich daher, bei vorkommenden Unterss. an das bisherige Präcipitierungsverf. das NEISSER-SACHSsche anzuschließen. (Klin. Jahrbuch **19**. 52—62. Juni. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Digitized by Google

Schulz und **Marx**, *Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.* Das Verf. ist nur imstande, die Präzipitierungsmethode zu ergänzen, nicht zu verdrängen, weil sie einige Fehlerquellen in sich schließt. Nicht nur der n. menschliche Harn, sondern auch fremde Blutarten können durch Hemmung der Hämolyse die Ggw. von menschlichem Eiweiß, besw. Blut vortäuschen, und zwar unter Umständen, in denen die Präzipitierungsmethode sicher die Abwesenheit von menschlichem Eiweiß anzeigt. Auch in den übrigen Punkten stimmen Vff. mit dem Urteile WASSERMANNs (vgl. vorstehend. Ref.) überein. (Klin. Jahrbuch **19**. 63—68. Juni. Berlin. Unterrichtsanst. f. Staatsarzneikunde.) PROSKAUER.

M. Neisser u. **H. Sachs**, *Untersuchungen über das Verfahren von M. Neisser und H. Sachs zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut* (vgl. vorstehende Referate). Vff. legen dar, daß die Ablenkungsrk. u. die Präcipitierungsmethode nicht wesensgleich sind, daß erstere die letztere an Schärfe übertrifft und daß sie absolut beweisend nur bei negativem Ausfall sind, also das Vorhandensein gewisser Blutarten mit absoluter Sicherheit auszuschließen, aber nicht zu beweisen erlauben. Sowohl das Ablenkungsverf., als auch das Präcipitierungsverf. sind zunächst in gleichem Maße spezifische. Letzteres ist eine willkommene Ergänzung des ersteren für die forensische Eiweißdifferenzierung; Irrtümer sind bei fehlerfreiem Arbeiten ausgeschlossen. (Klin. Jahrbuch **19**. 69—90. Juni. Frankfurt a/M. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

W. Fahrion, *Analyse und Chemie der Fette.* Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1125—34. 29/5. 1219—28. 5/6. [24/3.].) BLOCH.

F. Bengen, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Butter.* Nach kritischer Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur werden Verss. beschrieben, die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, um zu erfahren, in welchem Maße die bei direkter Best. des Gewichtsverlustes durch Trocknen erhaltenen Werte von den bei der indirekten Wasserbest. gewonnenen abweichen. Zu dem Zwecke wurde die Butter in einer Reibschale sorgfältig zu einer gleichartigen salbenartigen M. verrieben. Hiervon wurde in 2 Proben von je 6—8 g das W. im SOXHLETschen Trockenschrank wie üblich bestimmt (*a*), ferner wurden 2 Proben von je etwa 5 g in Bechergläsern von 100 ccm Inhalt im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (*b*), und endlich wurde in 2 Proben von je etwa 5 g das Wasser indirekt bestimmt durch Bestimmung des Fettes und der Summe: Casein + Milchzucker + Salze (*c*). Die Verss. ergaben, daß die nach *a* ermittelten Werte höher sind als die nach *b* gefundenen, und diese wieder höher als die Werte nach *c*; der Unterschied zwischen den Werten *a* und *c* ist meist annähernd 1%, in einem Falle 2,96%. Es beruht dies darauf, daß bei der direkten Best. auch andere Stoffe als W. (Glyceride niederer Fettsäuren) sich verflüchtigen, und daß gegenüber dem hierdurch bedingten Gewichtsverluste die gleichzeitig vor sich gehenden, gewichtsvermehrend wirkenden Oxydationsvorgänge zurücktreten. Hiernach empfiehlt sich die **indirekte Best. des W. durch Berechnung** aus dem Unterschied von 100 — (Fett + wasserfreiem Nichtfett); die hiernach gefundenen Werte dürften dem **tatsächlichen Wassergehalte** der Butter am nächsten kommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 587—94. 15/5. Stettin. Chem. Lab. d. Kgl. Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Jos. Hanuš u. **Lad. Štekl**, *Die Äthylestersahl, eine neue Konstante zum Nachweis des Cocosfettes.* Die Äthylestersahl gibt an, wieviel ccm $^1/_{10}$-n. KOH

Digitized by Google

erforderlich sind, um die in 100 ccm des wss. Destillates aus 5 g Fett vorhandenen Ester zu verseifen (vgl. HANUŠ, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 18; C. **1907**. I. 845). Von sämtlichen von den Vff. geprüften Fetten und Ölen hat das Cocosfett die größte Äthylesterzahl (über 40), das Palmkernfett hat eine solche von etwa 25, das Butterfett von 7—14 und die übrigen Fette u. Öle (Schweineschmalz, Kakaobutter, Margarine) unter 3. Hiernach eignet sich die Äthylesterzahl besonders gut zum Nachweise einer Verfälschung von Schweineschmalz u. Kakaobutter mit Cocosfett, von dem ein Zusatz von 2% noch nachweisbar ist; weniger brauchbar ist sie für die Unters. von Butterfett, weil dessen Äthylesterzahl innerhalb so weiter Grenzen schwankt, daß erst ein Zusatz von 15% Cocosfett einigermaßen sicher nachweisbar ist. Die bereits früher (l. c.) gegebenen Vorschriften zur Best. der Äthylesterzahl, die genau einzuhalten sind, werden wiederholt mit der Abänderung, daß zum Verseifen der Ester des wss. Destillats 40 ccm alkoh. $^1/_2$-n. KOH und zum Zurücktitrieren $^1/_2$- oder $^1/_{10}$-n. HCl verwendet werden. Die Umsetzung soll in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt vorgenommen werden, und der Destillationsaufsatz soll einkugelig (Durchmesser der Kugel etwa 3,5 cm) u. 15 cm hoch sein. Die Dest. geschieht am besten aus einem ROSEschen Metallbade. An der Äthylesterzahl beteiligen sich beim Cocosfett und Butterfett die Äthylester der Capryl- Caprin- und Laurinsäure; ein Unterschied besteht bei beiden Fetten nur in den Mengenverhältnissen, in denen diese Ester vorkommen, insbesondere in dem verschiedenen Gehalt beider Fette an Laurinsäure. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 577—87. 15/5. Prag. Lab. f. Nahrungsmittelchemie d. K. K. böhm. techn. Hochschule). RÜHLE.

C. T. Bennett, *Pfirsichkernöl*. Verfälschung des Pfirsichkernöles mit Baumwollsamenöl läßt sich am schnellsten durch die HALPHENsche Rk. — Erhitzen mit gleichen Raumteilen Amylalkohol und einer 1%ig. Lsg. von Schwefel in CS_2 — nachweisen. Arachis- oder Erdnußöl entdeckt man nach dem Verf. von RENARD, d. h. durch Abscheidung von Arachinsäure aus der Verseifungslauge des Öles. Die Jodzahl läßt sich nur zum Nachweise von Mohnöl heranziehen. (The Chemist and Druggist **72**. 981. 27/6.) HELLE.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes des Handelsparaffins*. Gegenüber SHUKOFF (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 112; C. **1908**. I. 1909) betont Vf., daß er gar nicht behauptet habe (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 46; C. **1908**. I. 1429), SHUKOFFs Arbeitsweise liefere andere Ergebnisse als seine eigene Methode. Er habe vielmehr nur zeigen wollen, daß in der Praxis durch zu langes Schütteln — der von SHUKOFF angegebene Punkt ist nicht immer ganz leicht zu treffen — unrichtige Ergebnisse erhalten werden können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 140. Juni.) ROTH-Cöthen.

A. Frank-Kamenetsky, *Refraktometrische Kognakanalyse*. Angeregt durch die Erfolge der ACKERMANNschen (Ztschr. f. ges. Brauwesen **28**. 33 u. 259; C. **1905**. I. 1672) refraktometrischen Bieranalyse und eigene Unterss. an Brennereimaischen (Chem.-Ztg. **31**. 791; C. **1907**. II. 1022) und stärkehaltigen Rohmaterialien (Chem.-Ztg. **32**. 157; C. **1908**. I. 1332) hat Vf. auch ein Verf. zur refraktometrischen Kognakunters. ausgearbeitet und gibt die hierzu berechneten Tabellen an. Als Alkoholtabelle für Kognakdestillate kann die WAGNERsche („Tabellen zum Eintauchrefraktometer", Sondershausen 1907) Alkoholtabelle dienen, die mit den mittels Pyknometer gewonnenen Werten für den Alkoholgehalt von Destillaten von Kognak meist gute Übereinstimmung zeigte. Nach Unters. mehrerer Kognakextrakte konnte zur Aufstellung einer Extrakttabelle, die aus der Refraktion die Best. des Ge-

Digitized by Google

haltes (g in 100 ccm) wss. Lsgg. von Kognakextrakt gestattet und hierauf zur Berechnung einer Alkoholtabelle geschritten werden, die aus der Refraktion bei 17,5° u. der D. bei 15° eines Kognaks seinen Gehalt an A. erkennen läßt. Bei der Unters. eines Kognaks wird zunächst seine Dichte und Refraktion (R) bestimmt u. aus der Tabelle sein Gehalt an A. in Raum-% entnommen. Zur Ermittlung des Extraktgehaltes wird aus der WAGNERschen Alkoholtabelle der diesem Alkoholgehalte entsprechende Refraktometerwert (r) entnommen; dann ist $r_1 = (R-r) + 15$ die Refraktion des gesuchten Extraktes; der dieser entsprechende Extraktgehalt ist aus der Extrakttabelle zu entnehmen. Die Zahl 15 entspricht der Refraktion des W. bei 17,5°. Dieses indirekte Verf. ist nur für Extraktbestst. zulässig, nicht auch für A., wie die Unterss. des Vf. über Brennereimaischen (l. c.) zeigen. Die Best. des A. aus dem Unterschiede der Refraktionen der alkoholhaltigen u. entgeisteten Fll., von RIEGLER (Ztschr. f. anal. Ch. **35**. 27.) für Wein und von WAGNER, SCHULTZE u. RÜB (Chem.-Ztg. **32**. 297; C. **1908**. I. 1498) allgemein empfohlen, ist unter allen Umständen zu verwerfen. Durch vergleichende Unterss. von 25 teils reinen Kognaken mit Zuckerzusatz, teils Kognakverschnitten nach dem bisherigen und vom Vf. vorgeschlagenen Verf. wird die Brauchbarkeit des letzteren gezeigt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 185—94. 30/5. [29/4.] Weihenstephan. Brennereitechn. Inst. f. Bayern an der Kgl. Akad.) RÜHLE.

W. Macadie, *Eine schnelle und empfindliche Methode zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn.* Nach einer kurzen kritischen Besprechung der bekannten Methoden teilt Vf. die nähere Ausführung seines Verf. wie folgt mit: Ca. 10 ccm des umgeschüttelten, event. mit Essigsäure schwach angesäuerten Harns werden mit einer genügenden Menge gesättigter $CaCl_2$-Lsg. versetzt, 2 Min. zentrifugiert, die überstehende Fl. vom Sediment abgegossen, letzteres mit etwas W. geschüttelt, absetzen gelassen und vom W. befreit. Dann löst man das Sediment in 5—6 ccm einer Mischung aus 1 Tl. HCl (D. 1,16) u. 3 Tln. A. in dem Zentrifugengefäß und läßt 5—6 Tropfen HNO_3 (D. 1,42) am Rande des Gefäßes einlaufen, so daß sich die S. im spitzen Ende desselben sammelt. Sind Gallenfarbstoffe vorhanden, so entstehen schnell in der Fl. vom spitzen Ende aus nach der Oberfläche zu eine Reihe von gefärbten Zonen, gelb, weinrot, blau, bläulichgrün, grün. Die Fl. darf dabei höchstens ganz leicht geschüttelt werden. Das ganze Verf. läßt sich mit Hilfe der Zentrifuge in 5 Min. ausführen. Die Anwesenheit von Urobilin, Blutfarbstoffen, Indican usw. stören nicht. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 686. 23/5.) HEIDUSCHKA.

C. Kippenberger, *Zur Monographie der quantitativen Alkaloidbestimmungsmethoden: 1806—1906.* Entgegnung an O. LINDE (Apoth.-Ztg. **23**. 266; C. **1908**. I. 1801). (Pharmaz. Ztg. **53**. 360—62. 2/5. [14/4.] Bonn.) BLOCH.

J. Marcusson, *Bestimmung von Mineralöl in Terpentinöl und Harzessens.* Gelegentlich der Unters. einer als Terpentinöl bezeichneten Probe auf einen etwaigen Benzingehalt wurden wesentlich verschiedene Ergebnisse (1,5 u. 18% Abscheidung) erzielt, je nachdem die Prüfung nach dem verbesserten BURTONschen Salpetersäureverf. (bei —10°) oder nach dem neueren HERZFELDschen Schwefelsäureverf. vorgenommen wurde. Es stellte sich heraus, daß die Probe nicht mit Bzn. versetzt war, sondern in der Hauptsache aus Harzessenz bestand. Vergleichsverss. mit reinen Harzessenzen ergaben nämlich beim Salpetersäureverf. nur geringe (1,5%) oder gar keine Abscheidung, während gemeinsam mit R. Eickmann ausgeführte Verss. nach dem Schwefelsäureverf. infolge des Eintritts von Sulfogruppen erhebliche Abscheidungen (13—20%) ergaben, und zwar um so größere, je stärker die H_2SO_4 war. Somit ist das Schwefelsäureverf. zum Nachweis von Bzn.

Digitized by Google

in Harzessenz **nicht** geeignet, während beim Salpetersäureverf. geringe Abscheidungen aus der Harzessenz als solcher herrühren können. Sind die von 120—150° sd. Anteile der zu untersuchenden Probe in Anilin und in Essigsäureanhydrid in allen Verhältnissen l., so ist Bzn. in technisch belangreichen Mengen nicht vorhanden. — Ähnlich wie die Harzessenzen verhielten sich die sog. *deutschen Terpentinöle oder Kienöle*, die bei dem Schwefelsäureverf. 3,5—10% Abscheidung gaben, während sie bei dem Salpetersäureverf. völlig in Lsg. gingen. Da nun auch die *eigentlichen Terpentinöle* (amerikanisches und französisches) beim Schwefelsäureverf. 1—2% Abscheidung gaben, deren Menge bei Ggw. von Harzessenz oder Kienöl noch größer würde, so empfiehlt es sich, auch zur Prüfung der eigentlichen Terpentinöle auf Benzingehalt das **Salpetersäureverf.** (bei —10°) an Stelle des Schwefelsäureverf. heranzuziehen, obgleich es ebenfalls keine genauen Ergebnisse liefert. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **26**. 157—60. Mai.) HAHN.

Technische Chemie.

W. P. Jorissen, *Über das Konservieren von Dampfkesseln durch „Ausgasen"*. Um außer Tätigkeit befindliche Dampfkessel vor dem Rosten zu schützen, verfährt man häufig in der Weise, daß man in dem geschlossenen Kessel Holzkohle verbrennen läßt und alsdann die Öffnungen des Kessels luftdicht abschließt. Einschlägige Verss. haben nun gezeigt, daß dies Verf. ganz unzweckmäßig ist, da immer noch beträchtliche Mengen O im Kessel zurückbleiben, und überdies das durch die Verbrennung der Holzkohle gebildete CO_2 das Rosten begünstigt. Viel empfehlenswerter ist es, $CaCl_2$ als inwendiges Trockenmittel zu verwenden. (Chemisch Weekblad **5**. 364—66. 23/5. Helder.) HENLE.

B. Wigersma, *Über das Konservieren von Dampfkesseln*. Noch empfehlenswerter, als einen Dampfkessel durch $CaCl_2$ trocken zu halten und so gegen das Rosten zu schützen, ist es, in denselben eine beträchtliche Menge Kalkmilch zu gießen und ihn dann ganz voll zu pumpen. (Chemisch Weekblad **5**. 390. 30/5. Groningen.) HENLE.

H. Bitter und **E. Gottschlich**, *Über Anwendung chemischer Fällungsmittel bei der Sandfiltration, mit besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Schnellfilter*. Die Arbeit behandelt BITTERS *Permanganatverf.* zur Reinigung des Flußwassers (Nilwassers), das amerikanische Verf. (JEWELL-Filter) und die Leistungen der für die Trinkwasserversorgung Alexandriens geschaffenen JEWELLschen Filteranlage. Die Resultate sind befriedigende gewesen. Für die Erzielung einer zur Filtration geeigneten Beschaffenheit des Rohwassers sind oft die in den Sedimentierbassins sich bildenden Algen hinderlich; diese Plage läßt sich ohne hygienische Bedenken durch Zusatz minimaler Mengen von $CuSO_4$ (1 : 300 000—1 000 000) beseitigen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **59**. 379—456. Kairo u. Alexandrien.) PROSK.

Hugo Petersen, *Zur Teilung der Gloverfunktion*. Erwiderung auf SCHMIDLS (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 249; C. **1908**. I. 776) Urteil über des Vfs. Doppelring von Glover- und Gay-Lussac-Türmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1235—36. 5/6. [25/4.] Wilmersdorf b. Berlin.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan, *Die Fabrikation des Natriumnitrits*. Nach einer Übersicht über die technischen Verff. zur Herst. von Natriumnitrit beschreibt Vf. einige Verss., welche vom *Calciumnitrat* ausgehen. Das Salz schm. beim Erhitzen im Kry-

Digitized by Google

stallwasser, wird dann wieder fest, um schließlich wieder zu schm. Hält man das wasserfreie Salz längere Zeit im zähflüssigen Zustande, so verliert es Sauerstoff u. Stickoxyde unter gleichzeitiger B. von kleinen Mengen Calciumnitrit. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln wird die Ausbeute an Nitrit sehr gesteigert. Ein für die Isolierung des gebildeten *Natriumnitrits* sehr günstiges Verf. besteht in der Anwendung eines Gemisches von Natriumsulfid u. Natriumsulfit in dem Mengenverhältnis, das durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$3Ca(NO_3)_2 + Na_2S + 2Na_2SO_3 = 6NaNO_2 + 3CaSO_4.$$

Der Prozeß ergibt mehr als 60% Ausbeute. Ein ähnliches Resultat hat die Reduktion von Calciumnitrat durch Natriumsulfit nach Zusatz von Calciumnitrit:

$$Ca(NO_2)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2Na_2SO_3 = 4NaNO_2 + 2CaSO_4.$$

Schließlich kann man auch das Calciumnitrat mit Schwefel u. Natriumhydroxyd zusammenschmelzen:

$$3Ca(NO_3)_2 + 2S + 6NaOH = 2CaSO_4 + Ca(OH)_2 + 6NaNO_2$$

muß in diesem Falle aber die Lsg. der Schmelze zur Abscheidung des Calciumhydroxyds mit Kohlensäure oder verd. Schwefelsäure behandeln. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 483—85. 30/5. [4/5.*] London.) FRANZ.

Allerton S. Cushman und **Prevost Hubbard**, *Die Extraktion von Kali aus Feldspatgesteinen.* Vff. besprechen eingehend das Problem der *Gewinnung von Kali aus Muttergesteinen* und die bisher nach dieser Richtung hin ausgeführten Verss. Die Ergebnisse werden in der folgenden Weise zusammengefaßt:

1. Bei der Einw. von W. auf fein gemahlene Feldspate wird das Kali zum Teil ausnutzbar. Durch Zusatz gewisser Substanzen, wie Ammoniumsalze, Kalk und Gips, wird diese Wrkg. gesteigert. — 2. Kali kann elektrolytisch bei Ggw. oder auch bei Abwesenheit von HF vollkommen extrahiert werden. Diese Methode ist aber der hohen Kosten wegen wahrscheinlich nicht technisch durchführbar. — 3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steht in bestimmten Beziehungen zu der Größe der Oberfläche. Diese Beziehungen wurden eingehend untersucht und die Ergebnisse in Diagrammen wiedergegeben. — 4. Die zahlreichen bisher empfohlenen Schmelzmethoden könnten mit Erfolg angewendet werden, wenn sie nicht zu hohe Kosten verursachen würden. — 5. Bei der Einw. von Kali oder Kaliverbb. auf die Silicate entstehen Reaktionsprodd., die möglicherweise für die Lösung des Problems verwertet werden. — 6. Das Gleiche gilt für die Zers. der Silicate mittels HF, eine Methode, die noch eingehendere Unterss. bedarf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 779—97. Mai. Office of Public Roads. U. S. Dept. Agr.) ALEXANDER.

Ph. Eyer, *Emailleglasuren.* Berichte über die Fortschritte in der Zusammensetzung. (Chem.-Ztg. **32**. 516—17. 27/5. Hannover.) BLOCH.

O. Mohr, *Chemie der Gärungsgewerbe.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1307—15. 12/6. [21/4.].) BLOCH.

J. Lewkowitsch, *Die Umwandlung von Ölsäure in Kerzenmaterial.* II. (Forts. v. Journ. Soc. Chem. Ind. **16**. 390; C. **97**. II. 184.) Bericht über technische Verss. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 489—91. 30/5. [4/5.*] London.) FRANZ.

W. Kurbatow, *Über die Abhängigkeit der Färbung von der Temperatur und die Bedeutung dieser Erscheinung für die Theorie der Farben und der Strahlung.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1521—43. — C. **1908**. I. 327.) v. ZAWIDZKI.

Digitized by Google

W. Bertelsmann, *Brennstoffe.* Bericht über die Fortschritte und die Verwertung im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 513—14. 27/5. 530—31. 30/5. 540—41. 3/6. Tegel b. Berlin.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 199147 vom 20/3. 1907. [10/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 186881 vom 16/2. 1906; vgl. C. **1907**. II. 1031.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldoxim.* Das Hauptpat. betrifft ein Verf. zur Darst. von o-Nitrobenzaldehyd aus der nach dem Verf. des Pat. 182218 (vgl. C. **1907**. I. 1295) erhältlichen Diquecksilberverb. des o-Nitrotoluols durch Oxydation mit salpetriger S. oder Salpetersäure. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man die Einw. der salpetrigen S. auf die genannte Quecksilberverb. bei gewöhnlicher oder etwas erniedrigter Temperatur und bei Ggw. starker Salzsäure vornimmt, eine sehr glatt verlaufende Rk. eintritt, welche zum *o-Nitrobenzaldehyd*, bezw. zu seinem *Oxim* führt. Man verfährt dabei zweckmäßig so, daß man zunächst das Dinitrit der Quecksilberverb. herstellt u. dieses unter Eiskühlung u. Rühren langsam in 20—25%ige Salzsäure einträgt. Die Diquecksilberverb. des o-Nitrotoluols hat nach neueren Unterss. die Formel: $C_6H_4(NO_2)\cdot CH<^{Hg}_{Hg}>O$; sie bildet zwei Reihen von Salzen, welche ein, bezw. zwei Äquivalente S. enthalten u. als basische und neutrale Salze bezeichnet werden können. Die beiden Sulfate haben folgende Formeln:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH<^{Hg\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot Hg}_{Hg\cdot OH\quad HO\cdot Hg}>CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \text{ (basisch) und}$$

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH<^{Hg\cdot O}_{Hg\cdot O}>SO_2 \text{ (neutral).}$$

Das erwähnte Dinitrit, welchem die Formel: $NO_2C_6H_4\cdot CH<^{Hg\cdot NO_2}_{Hg\cdot NO_2}$ zukommt, stellt man am besten in der Weise dar, daß man mit W. gut aufgeschlämmte Quecksilberbase mit einer Lsg. von 2 Molekulargewichten Natriumnitrit versetzt u. unter gutem Schütteln in einer verschlossenen Flasche 1 Molekulargewicht 10%ige Schwefelsäure langsam zutropfen läßt. Bei richtig geleiteter Operation tritt dabei freie salpetrige S. höchstens in Spuren auf. Das in k. W. kaum l. Dinitrit wird abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es gibt mit 25%ig. Salzsäure unter Entw. von Stickoxyd ein Gemenge von *o-Nitrobenzaldehyd* u. *o-Nitrobenzaldoxim*, aus dem letzteres durch verd. Natronlauge herausgelöst wird:

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH<^{Hg\cdot NO_2}_{Hg\cdot NO_2} + 2HCl = C_6H_4(NO_2)\cdot C(NO)<^{Hg\cdot Cl}_{Hg\cdot Cl} + HNO_2 + H_2O.$$

$$NO_2\cdot C_6H_4\cdot C(NO)<^{Hg\cdot Cl}_{Hg\cdot Cl} + 2HCl = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N(OH) + 2HgCl_2.$$

$$2NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N(OH) + 4HNO_2 = 2NO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO + N_2O + 4NO + 3H_2O.$$

Man kann entsprechend der letzten Gleichung auch fertiges *o-Nitrobenzaldoxim* durch salpetrige S. in *o-Nitrobenzaldehyd* überführen.

Kl. 12o. Nr. 199249 vom 9/5. 1905. [18/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Phenylthioglykol-o-carbonsäure.* Läßt man auf die *Thiosalicylsäure*, $C_6H_4<^{COOH}_{SH}$ (1) (2)

Digitized by Google

Chloressigsäure einwirken, so kann man ohne jede Esterbildung die *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* erhalten. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man auf das Dinatriumsalz der Thiosalicylsäure Salze der Chloressigsäure in wss. Lsg. bei gelinder Temperatur einwirken läßt. Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure ist in k. W. wl., in h. W. etwas leichter l. und krystallisiert aus der Lsg. in gelblichweißen Kryställchen, F. 213°. In A. und Aceton ist die S. ll., in Bzl. u. Lg. schwieriger.

Kl. 12o. Nr. 199317 vom 11/12. 1906. [17/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von der Zusammensetzung des Nitrosobenzylalkohols sowie von Anthranil.* Durch gleichzeitige Einw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Mitteln und Quecksilberoxyd auf o-Nitrotoluol entsteht in erster Reihe eine Quecksilberverb. des o-Nitrotoluols, welche auf 1 Mol. des o-Nitrotoluolrestes 1 Atom Quecksilber enthält. Bei fortgesetzter Rk. geht die gekennzeichnete Quecksilberverb. in eine andere über, welches auf 1 Mol. des o-Nitrotoluolrestes 2 Atome Quecksilber enthält. Es wurde nun gefunden, daß die Monoquecksilberverb. bei Behandlung mit Salzsäure eine eingreifende Umwandlung erleidet. Verwendet man konz. Salzsäure, so erhält man als Einwirkungsprod. eine Verb. von der Zus. des *o-Nitrosobenzylalkohols*, weiße Nadeln (aus Bzl.). Läßt man die Einw. verd. Salzsäure längere Zeit — mehrere Stunden — vor sich gehen, so verwandelt sich der o-Nitrosobenzylalkohol in *Anthranil.*

Kl. 12o. Nr. 199318 vom 12/2. 1907. [17/6. 1908.]

F. Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Polynitrohalogenverbindungen.* Das Verf. zur Darst. von aromatischen Polynitrohalogenverbb. besteht darin, daß man *Polynitrophenole* oder *-naphthole* mit *Arylsulfochloriden* bei Ggw. von tertiären Basen behandelt. Aus *Pikrinsäure*, Pyridin und *Benzolsulfochlorid* entsteht *Pikrylchlorid.* Aus *2,4-Dinitro-1-naphthol* Dimethylanilin und *p-Toluolsulfochlorid* erhält man bei 85° das *2,4-Dinitrochlornaphthalin*, gelbe, blau irisierende Blättchen (aus Eg.), F. 143°, l. in h. A., Bzl. und Eg., unl. in W.; es gibt mit Anilin *2,4-Dinitro-1-naphthylphenylamin*, F. 182°. — *2,4-Dinitrophenol* liefert beim Erhitzen mit *o-Toluolsulfochlorid* und Chinolin neben dem *2,4-Dinitrochlorbenzol* geringe Mengen des Toluolsulfosäureesters von 2,4-Dinitrophenol.

Kl. 12o. Nr. 199349 vom 11/10. 1906. [17/6. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Phenylthioglykol-o-carbonsäure und deren Salzen.* Das Verf. zur Herst. von *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* oder deren Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte und zweckmäßig neutralisierte *Anthranilsäure* mit l. Metallsulfiden oder Metallsulfhydraten umsetzt und das entstandene Prod. in derselben Lsg. mit *chloressigsauren* Salzen in alkal. Lsg. in getrennter oder in ein und derselben Operation zur Rk. bringt.

Kl. 12p. Nr. 199375 vom 1/2. 1907. [12/6. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen der Indigoreihe.* Es wurde gefunden, daß *Indigo* u. die übrigen Indigofarbstoffe sich mittels Eisen in neutraler oder schwach saurer Lsg. zu freiem *Indigweiß* reduzieren lassen; hierbei ist es vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig, Überträger, wie z. B. geringe Mengen Zink oder Zink und Bisulfit, oder geringe Mengen anderer Metalle, wie Zinn oder Kupfer, welche als Überträger bekannt sind, zuzusetzen.

Digitized by Google

Kl. 17g. Nr. 199035 vom 6/3. 1906. [4/6. 1908].

Rudolf Mewes, Berlin, *Kühlverfahren, bezw. Gasverflüssigungsverfahren.* Das Kennzeichen dieses Verf. ist, daß man durch eine oder mehrere mittels Druckgas oder gespanntem Kaltdampf betriebene Strahldüsen durch eine Leitung hindurch angesaugte, geeignete Fl. zerstäuben und das so erhaltene kalte Gemisch aus entspannten Gasen, Dämpfen und zerstäubter, bezw. verdunsteter Fl. im Gegenstrom zum Druckgas oder gespanntem Kaltdampf und zur benutzten Zusatz- oder Zerstäuberflüssigkeit strömen läßt, so daß die Temp. der ausströmenden und der ausströmenden Mittel stetig sinkt und immer kälter werdendes gespanntes Mittel und Zerstäuberflüssigkeit wirksam wird. Dabei kann die Zerstäubung statt durch gespanntes Gas oder Kaltdampf auch durch Druckflüssigkeit oder ein Gemisch von Druckgas, bezw. Dampf und Druckflüssigkeit betrieben werden. Bei der *Verflüssigung von Luft* kann man beispielsweise als Zerstäuberflüssigkeit *Pentan* oder *Petroläther* und ähnliche Fll., auch fl. Luft, benutzen. Dasselbe gilt bei der Verflüssigung der übrigen sogen. permanenten Gase oder Dämpfe. Will man das neue Verf. zur *Eiserzeugung* benutzen, so wählt man zweckmäßig als Zerstäuberflüssigkeit entweder eine nicht brennbare oder schwer entzündbare Fl. (wie *Chlorkohlenstoff*, *Äthylchlorid*, schwer brennbare Öle mit niedrigem Kp. oder E., ferner Salzlagg. mit niedrigem E. oder Flüssigkeitsgemische usw.), damit auch Laien gefahrlos damit arbeiten können. Zur Eisfabrikation würde sich z. B. ein Gemisch aus Chlorkohlenstoff und niedrig sd. KW-stoffverbb. oder deren Derivaten eignen. Zur Durchführung des Gegenstroms wird man die Umkehr der Strömungsrichtung der gespannten Gase und der Zerstäuberflüssigkeit zweckmäßig bereits vor Eintritt in die Expansions- oder Zerstäuberdüse vornehmen, um den Verlust der Kühlwrkg. infolge der Reibung des immer noch mit beträchtlicher Geschwindigkeit strömenden Gemisches an der gehemmten Bahn der Umkehrvorrichtung zu vermeiden.

Kl. 18b. Nr. 198952 vom 6/2. 1907. [30/5. 1908].

Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad und **Otto Stålhane**, Ludvika, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung, um Phosphor und andere Verunreinigungen aus Stahl oder Eisen in elektrischen Kontaktöfen zu entfernen.* Um in elektrischen Kontaktöfen sowohl dem Metall wie der Schlacke eine zum Entphosphoren oder zur Entfernung anderer Verunreinigungen als Phosphor passende Temp. erteilen zu können, wird die elektrische Energie während eines Zeitraumes hauptsächlich an die Metallmasse, während eines anderen Zeitraumes hauptsächlich an die Schlacke abgegeben. Diese abwechselnde Abgabe der elektrischen Energie an das Metall und an die Schlacke wird nun dadurch bewirkt, daß eine oder mehrere Zwischenwände oder bewegliche Teile von nichtleitender Masse zeitweilig so in den Ofenraum eingesetzt werden, daß der elektrische Strom oder ein wesentlicher Teil desselben dadurch gezwungen wird, durch einen größeren oder geringeren Teil der Schlackenschicht hindurchzugehen. Die zeitweilige Abgabe der elektrischen Energie an das Metallbad und an die Schlacke kann auch dadurch bewirkt werden, daß der Ofenboden zeitweise so gegen die Wagerechte geneigt wird, daß die Verb. zwischen verschiedenen Teilen des Metallbades dabei unterbrochen, jedoch durch die Schlackendecke beibehalten wird. Zur Erreichung des gleichen Zweckes kann auch die Metallmasse in bekannter Weise durch Zwischenwände in zwei oder mehrere Metallbäder mit gemeinsamer Schlackendecke geteilt werden. Diese Metallbäder werden sodann entweder direkt oder durch Kontakte u. Verbindungsleitungen mit der Stromquelle u. untereinander in solcher Weise elektrisch verbunden, daß durch Unterbrechung einer oder mehrerer dieser Verbindungsleitungen oder der direkten Verb. zwischen den verschiedenen Metallbädern der Strom gezwungen werden kann, frei von dem einen Bade nach dem anderen durch

Digitized by Google

die Schlackendecke zu gehen, während, wenn diese Verbindungsleitungen, bezw. direkten Verbb. nicht unterbrochen sind, der Strom hauptsächlich durch das Metall geht.

Kl. 18b. Nr. 198953 vom 21/7. 1907. [2/6. 1908].

Otto Maszenez, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalt mittels vereinigten basischen Windfrisch- und Herdfrischverfahrens.* Um bei diesem kombinierten Verf. zur Herst. von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit mehr als 1 vom Hundert Silicium und mehr als 1 vom Hundert Phosphor, bei welchem das Roheisen zuerst in der basisch ausgekleideten Birne mit Zusätzen von basischen Körpern (wie Kalk, Eisenoxyden) in der Menge und Zusammensetzung verblasen wird, daß diese Zusätze mit der durch Oxydation des im Metallbade enthaltenen Siliciums entstehenden Kieselsäure eine leichtflüssige, stark saure Schlacke bilden, diese Schlacke unmittelbar nach geschehener Oxydation des Siliciums aus der Birne entfernt und darauf nach Zusatz von Kalk zur Oxydation des Phosphors geschritten wird, eine möglichst phosphorreiche Schlacke zu erhalten, wird nun nach Abgießen der sauren Schlacke nur etwa $^2/_3$ der Kalkmenge, welche erforderlich wäre, um den gesamten, im Bade enthaltenen Phosphor in Form vierbasischen Kalkphosphats zu binden, zugesetzt u. nur so lange weiter geblasen, bis der größte Teil des vorhandenen Phosphors oxydiert ist. Hierauf führt man nach Abgießen der entstandenen phosphorsäurereichen Schlacke das Metall in fl. Zustande in einen basisch ausgekleideten Herdfrischofen über, entphosphort darin unter Anwendung von basischen Zusätzen weiter und desoxydiert u. rückkohlt es sodann in gewohnter Weise. Dabei kann man zweckmäßig das bis zur Oxydation des größten Teils des vorhandenen Phosphors vorgeblasene Metall, also nachdem es die Birne verlassen hat, einer Rückkohlung mittels festen Kohlenstoffs unterziehen, zum Zwecke der Erniedrigung seines F. u. Herbeiführung eines Kochvorganges während seiner Weiterbehandlung im Herdfrischofen, wodurch die Entphosphorung im Herdofen wesentlich beschleunigt wird.

Kl. 21b. Nr. 199250 vom 11/7. 1906. [3/6. 1908].

Ernst Waldemar Jungner, Kneippbaden b. Norrköping, Schweden, *Mit Kohle als Lösungselektrode und Luft als Depolarisator betriebenes galvanisches Element.* Bei diesem mit *Kohle als Lösungselektrode* und *Luft als Depolarisator* betriebenen *galvanischen Element* wird nun die *galvanische Verbrennung des Kohlenstoffs* auf k. Wege mittels des Sauerstoffs der Luft wesentlich dadurch gefördert, daß als Elektrolyt an Stelle der bisher benutzten, verd., erwärmte *Schwefelsäure* von mindestens 50% H_2SO_4 benutzt wird. Für dieses Element geeignete poröse positive *Polelektroden* oder Träger der wirksamen M. werden dadurch erhalten, daß fein zerkleinerter, gegebenenfalls noch mit anderen Stoffen (Magnesiumsilicat) gemischter, schwer oxydierbarer *Graphit* gepreßt u. das Preßstück mit Lochungen zum Zweck der Durchleitung von atmosphärischer Luft versehen wird. Als Zusatz zu dem Elektrolyten, welcher zu gleicher Zeit zur Übertragung der Depolarisation dient u. Sauerstoff ansaugt u. abgibt, können entweder *stickstoff-sauerstoffhaltige* Gase, wie z. B. NO, N_2O_3, NO_2 verwendet werden, oder auch Chlorverbb. solcher Gase. Solche Verbb. binden, wie bekannt, kons. Schwefelsäure auf chemischem Wege. Auch Sulfate solcher Metalle, welche mehr als eine Oxydstufe bilden können, wie z. B. *Mangan-*, *Chrom-*, *Kupfer-*, *Eisen-*, *Quecksilbersulfate* können angewendet werden. Die Stickstoffgase können durch Einleiten in die S. hinzugesetzt werden; die Salze aber können in geeigneter Weise dadurch erhalten werden, daß das betreffende Metall oder Metalloxyd in der S. gelöst wird. Bezüglich der Gestaltung des galvanischen Elements selbst wird auf die Patentschrift verwiesen.

Digitized by Google

Kl. 21b. Nr. 199590 vom 6/7. 1906. [11/6. 1908].

Albert Ricks, Groß-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische Bleisammler unter Verwendung von auf elektrolytischem Wege in Gestalt feiner Blättchen gewonnenem Material.* Es ist bereits eine Paste für Sammler bekannt, die aus elektrolytisch niedergeschlagenem, feinst pulverisiertem und dann geröstetem Blei mit einem Zusatz von Essigsäure besteht (franz. Pat. 328151). Essigsäure greift aber den Masseträger sehr an und die fein pulverisierte M. zeigt bei Verwendung als negative Polelektrode eine starke Neigung zum Sintern, wobei allmählich die Porosität zum erheblichen Teil verloren geht, ein Übelstand, den nach dem franz. Pat. 321248 aus kleinen Krystallen bestehende Bleimasse nicht aufweist. Demgemäß wird nun das auf elektrolytischem Wege gewonnene *blätterige Blei* nicht fein pulverisiert, sondern derart, z. B. durch Sieben, zubereitet, daß die M. zwar fein verteilt ist, aber ein krystallinisches Gefüge behält, worauf es mit einem die Reaktionsfähigkeit erhöhenden, die metallischen Masseträger aber nicht angreifenden Stoff, z. B. Quecksilbersulfat in ganz geringen Mengen ($^1/_2$—1% bei Platten für langsame u. 3—4% bei solchen für schnelle Entladung) versetzt wird.

Kl. 22a. Nr. 198708 vom 3/2. 1907. [2/6. 1908].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Pyrazolonreihe.* Gelbe Farbstoffe der Pyrazolonreihe, welche Tartrazin an Löslichkeit übertreffen sollen, werden bereits nach Patenten 193141 u. 193142 (vgl. C. **1908**. I. 503) beim Kombinieren der Diazoverbb.: 1. der Homologen der o-Anilinsulfosäure, 2. der Chlorsubstitutionsprodd. der o-Anilinsulfosäure und deren Homologen mit 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure sowie mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure erhalten; einen lichtechten Farbstoff dieser Reihe von gelberer Nuance als Naphtholgelb S. erhält man nun beim Kondensieren der *Chlorphenylhydrazinsulfosäure* (*Cl : NH—NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4*) mit *Dioxyweinsäure*. Dieser Farbstoff kann auch vermittels des *Oxalessigesters* dargestellt werden, indem Oxalessigester zunächst mit der genannten Chlorphenylhydrazinsulfosäure zu dem entsprechenden Pyrazolonderivat kondensiert wird u. dieses mit der Diazoverb. der *Chlormetanilsäure* (*Cl : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4*) kombiniert wird.

Kl. 22a. Nr. 198908 vom 7/1. 1905. [29/5. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 16/7. 1904 gewährt.)

Georg Nuth, Villememble, **Hans Hold** u. **Henri Ruegg**, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Zur Darst. dieser Monoazofarbstoffe dienen die in W. ll. *α-Sulfosäuren des Mono-α- und Mono-β-naphthylbensidins* in Verb. mit Phenolen, Naphtholen, Aminophenolen, Aminonaphtholen u. deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren; die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade in satten Nuancen u. egalisieren gut. Die Ausfärbungen sind säure- u. alkaliecht u. zeichnen sich durch gute Lichtechtheit, namentlich aber durch ihre Walkechtheit aus. Durch diese erhebliche Walkechtheit der Ausfärbungen unterscheiden sich die Farbstoffe vorteilhaft von den nach der französichen Patentschrift 333212 aus den wl. Sulfosäuren der mononaphthylierten Bensidine erhaltenen Monoazofarbstoffen.

Kl. 22a. Nr. 199080 vom 13/7. 1904. [5/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 172168 vom 8/5. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 186988; C. **1907**. II. 1569.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich in dem Verf. das Hauptpat. die Dioxynaphthalin- bezw. Aminonaphthol-

Digitized by Google

disulfosäuren durch ihre Substitutionsprodd., wie z. B. die entsprechenden Glycin-, Alkyl- und Arylderivate (*Glycin der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure, 1-Äthylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Äthylchromotropsäure* etc.) ersetzen lassen. Man gelangt so zu neuen Farbstoffen, die die wertvollen Eigenschaften der Farbstoffe des Hauptpatentes besitzen, sich von diesen aber noch durch eine Verschiebung der Nuance nach Tiefgrün u. eine bessere Lichtechtheit unterscheiden.

Kl. 22a. Nr. 199175 vom 11/4. 1907. [3/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 198102 vom 11/12. 1906; vgl. C. **1908.** II. 1864.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.* Dieselben Farbstoffe wie nach dem Hauptpat. werden nun erhalten, wenn man die diazotierten *1,8-Aminonaphtholsulfosäuren* durch ihre *Schwefligsäureester*, wie solche bereits im Pat. 120690 (vgl. C. **1901.** I 1395.) zur Darst. von Mono- u. Disazofarbstoffen verwendet sind, ersetzt und aus den resultierenden Disazofarbstoffen den Schwefligsäurerest abspaltet. Doch kann man auch den Schwefligsäurerest bereits aus den durch Kupplung mit den Mittelkomponenten erhaltenen Zwischenprodd. abspalten und letztere hierauf nach dem Verf. des Hauptpat. mit den Endkomponenten vereinigen. Diese Variationen des Verf. des Hauptpat. bieten den Vorteil, daß durch die Inaktivierung der Hydroxylgruppe in den Diazonaphtholsulfosäuren Nebenreaktionen bei der Kupplung mit den Mittelkomponenten leichter vermieden werden können. Bemerkenswert ist, daß es auf diesem Wege auch leicht gelingt, an Stelle der 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren das *1,8-Aminonaphthol* selbst unter Erzeugung ebenfalls sehr wertvoller analoger Diazofarbstoffe zu verwerten.

Kl. 22b. Nr. 198909 vom 28/5. 1907. [1/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C. **1907.** II. 2009.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daß an Stelle der beiden dort benutzten Aldehyde sich auch der *o-Chlorbenzaldehyd* und eine große Anzahl von *m- und p-Substitutionsprodukten des o-Sulfo- und des o-Chlorbenzaldehyds* verwenden lassen. Der Patentanspruch nennt von diesen die folgenden: *2,4-Disulfobenzaldehyd, 2,5-Disulfobenzaldehyd, 2,4-Disulfo-3-methylbenzaldehyd* (franz. Zus.-Pat. 320621), *2,4-Disulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-4-nitrobenzaldehyd, 2-Sulfo-5-nitrobenzaldehyd, 2-Sulfo-4-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-4-chlor-5-methylbenzaldehyd, 2-Chlor-4-sulfobenzaldehyd, 2-Chlor-4-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 2,5-Dichlorbenzaldehyd, 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd.* Von diesen sind die folgenden noch nicht dargestellt, bezw. beschrieben.

2,4-Disulfo-5-chlorbenzaldehyd, dargestellt aus *2,4,5-Trichlorbenzaldehyd* mit Natriumsulfit unter Druck; farbloses, sll. *Natriumsalz*, das auch aus konz. Lsg. nicht aussalzbar ist; mit *Phenylhydrazin* liefert er eine hellgelbe, ll. *Hydrazonverbindung.* — 2-Sulfo-4chlor-5-methylbenzaldehyd, dargestellt aus *4-Chlor-6-sulfo-m-xylol* durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure. Daß die zur Sulfogruppe orthoständige Methylgruppe in die Aldehydgruppe verwandelt ist, beweist das färberische Verhalten, die Nuance und die Alkalibeständigkeit des Farbstoffs aus o-Kresotinsäure. Das *Natriumsalz* dieses Aldehyds läßt sich aus der konz. wss. Lsg. mit Kochsalz als fein krystallinischer, farbloser Nd. aussalzen. Mit Phenylhydrazin entsteht ein hellgelbes, flockiges, swl. *Hydrazon.* — 2-Chlor-4-sulfobenzaldehd, nach der gleichen Methode aus *2-Chlor-4-toluolsulfosäure* dargestellt; farblose, glänzende Krystallnadeln, durch Aussalzen aus der konz. Lsg.

Digitized by Google

des *Natriumsalzes*. Das *Phenylhydrazon* ist ebenfalls gelb und swl. — 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd, dargestellt durch Nitrieren des *2,4-Dichlorbenzaldehyds* mit Salpeterschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lsg., aus h. Lg., warzenförmige, fast farblose Krystalle, F. 74—75°, unl. in W., ll. in A., Bzl., wl. in k. Lg. Das *Phenylhydrazon* fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoh. Aldehydlsg. langsam in Form gelber, glänzender Nadeln aus. — Während der Unterschied in der Nuance der chromierten Färbungen mittels Farbstoffen aus o-Sulfobenzaldehyd einerseits und o-Chlorbenzaldehyd andererseits sehr stark ist, üben die zum o-Substituenten neu hinzutretenden Substituenten in diesen Aldehyden auf die Nuance der daraus erhältlichen Farbstoffe einen viel geringeren Einfluß aus. Eine Chlor- oder eine Nitrogruppe in m- oder p-Stellung zum Methankohlenstoff verändern am stärksten den Ton der chromierten Färbung nach dem blauen Teil des Spektrums hin. Eine Sulfogruppe ist für die Brauchbarkeit des Farbstoffs auf Wolle und im Baumwolldruck nicht unbedingt erforderlich, denn es fixieren und chromieren sich ebensogut auch die wasserunlöslichen, aus nicht sulfierten Aldehyden dargestellten Farbstoffe. Der o-Chlorbenzaldehyd ist also ebenso brauchbar wie seine nicht sulfierten Derivate. Bei Ausübung des Verf. braucht der Leukokörper nicht isoliert zu werden, sondern man kann Kondensation und Oxydation in derselben konz. schwefelsauren Lsg. vornehmen. In ihrem färberischen Verhalten gegen Wolle unterscheiden sich die Farbstoffderivate aus o-Sulfobenzaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd dadurch, daß letztere die Wolle in saurem Bad direkt nur ganz schwach anfärben, während die o-Sulfobenzaldehydderivate meistens intensive direkte Färbungen geben. Sodann zeigen die chromierten Färbungen der Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd eine erhöhte Echtheit gegen Alkalien.

Kl. 22e. Nr. 198816 vom 26/5. 1907. [29/5. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. C. **1908**. I. 1014 u. früheres Zus.-Pat. 195085, ebenda 1230.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Monochlormonobromindigo*. In analoger Weise wie nach dem Verf. des früheren Zus.-Pat. 195085 gelangt man auch zu den gemischten Dihalogenderivaten, d. h. zu Monochlormonobromsubstitutionsprodd. des Indigos durch Bromieren der bekannten, durch Chlorieren von Indigo erhältlichen *Monochlorindigoderivate* mittels 2 Atomen Brom in Ggw. von Nitrobenzol als indifferentes Lösungs-, bezw. Suspensionsmittel. Gegenüber dem durch das britische Pat. 11022/01 bekannt gewordenen Verf. zur Herst. solcher gemischten Monochlormonobromderivate des Indigos durch Behandeln von Monochlorindigo mit Brom bei niederer Temperatur und in Ggw. von Eg. oder Schwefelkohlenstoff besitzt das vorliegende Verf. den wesentlichen Vorteil, unter Verwendung der theoretisch erforderlichen Menge von 2 Atomen Brom in glattem und quantitativem Reaktionsverlauf reine Chlorbromderivate zu liefern. Der so als blaues Kristallpulver erhaltene Monobrommonochlorindigo löst sich in konz. Schwefelsäure hellgrün, beim Stehen blaustichiggrün; rauchende Schwefelsäure löst blau, in A. u. Bzl. ist er auch in der Wärme nahezu unl., sl. l. dagegen in warmem Anilin grünstichigblau, sowie in Nitrobenzol reinblau. Beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, namentlich Natronlauge u. Natriumhydrosulfit, wird eine klare hellgelbe Küpe erhalten, aus welcher ungebeizte Baumwolle in lebhaften, rotstichigblauen Nuancen von vorzüglicher Waschechtheit sowie guter Chlor- u. Lichtechtheit angefärbt wird.

Kl. 22e. Nr. 198864 vom 18/1. 1906. [10/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung roter Farbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß bei der den Patenten 177345

Digitized by Google

und 177346 (vgl. C. **1906**. II. 1887 u. 1888) analogen Behandlung von solchen *paradisubstituierten Derivaten der Phenylthioglykolsäure*, welche keine freie Hydroxylgruppe, aber mindestens ein Halogenatom, und zwar in m-Stellung zur schwefelhaltigen Seitenkette besitzen, mit Schwefelsäure wohl Farbstoffbildung, aber keine Sulfierung der entstandenen Farbstoffe erfolgt; als Resultat des Verf. werden in W. unl. Farbstoffe erhalten, welche Substitutionsprodd. des in Patent 194237 (vgl. C. **1908** I. 1116) beschriebenen Farbstoffs darstellen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Prodd. zeigen bei etwa gleichen physikalischen Eigenschaften ein ähnliches Verhalten wie der Farbstoff des Pat. 194237. Die mit diesen Farbstoffen erzielten Färbungen sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. So erzeugt das aus *p-Dichlorphenylthioglykolsäure* (erhältlich durch Zersetzen des Einwirkungsprod. von *p-Dichlordiazobenzol* auf *Thioglykolsäure* in schwach alkal. Lsg.) erzeugte Prod. auf Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade blaurote Nuancen von großer Reinheit. Auch zum Färben von Wolle läßt sich der Farbstoff verwenden. Ähnlich verhält sich das Produkt aus *m-Chlor-o-methoxyphenylthioglykolsäure* (dargestellt aus $C_6H_3NH_2$, OCH_3, Cl; 1, 2, 5 wie vorstehend). Wird an Stelle von Monohydrat rauchende Schwefelsäure verwendet, so tritt Sulfierung des entstandenen Farbstoffs ein. Vollführt man aber die Kondensation in diesem Falle unter Kühlung, so kann man auch hier den unsulfierten Farbstoff isolieren.

Bibliographie.

Cooperativa farmaceutica, „Medicamenta", Guida teoretico-pratica per sanitari. Milano 1908. kl. 8. XXIII e 1806 pg.

Fournier d'Albe, E. E., Die Elektronentheorie. Gemeinverständliche Einführung in die moderne Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Autorisierte Übersetzung von **J. Herweg**. Leipzig 1908. 8. VII u. 332 SS. mit 35 Figuren. Mark 4,80.

Hjelt, E., Berzelius — Liebig — Dumas; ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832 bis 1840. Stuttgart 1908. gr. 8. 36 SS. mit 1 Abbildung. Mark 1,20.

Jahrbuch der Organischen Chemie, bearbeitet von **J. Schmidt**. Jahrgang I: Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1907. Stuttgart 1908. gr. 8. XX und 392 SS. Mark 12.

Keilhack, K., Lehrbuch der praktischen Geologie. Arbeits- und Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Geologie, Mineralogie und Paläontologie. 2., völlig neubearbeitete Auflage. Stuttgart 1908. gr. 8. XVI und 841 SS. mit 2 kolorierten Tafeln und 348 Figuren. Mark 20.

Krische, P., Die Verwertung des Kalis in Industrie und Landwirtschaft. Halle 1908. 8. mit 1 Karte und 16 Figuren. Mark 5,70.

Lach, B., Die Stearinfabrikation. Halle 1908. gr. 8 mit 79 Figuren. Mark 6,40.

Maercker, M., Handbuch der Spiritusfabrikation. 9., vollständig neubearbeitete Auflage, herausgegeben von **M. Delbrück**. Berlin 1908. gr. 8. mit 2 Tafeln 284 Figuren. Leinenband. Mark 28.

Merck, E., Chemical Reagents, their Purity and Tests. New and improved text based on and replacing the latest edition of Krauchs „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Einheit". New-York 1907. 8. cloth. Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 29. Juni 1908.

Digitized by Google

Klasse:

6. Juli 1908.

12i. B. 45762. Ammoniak und Stickoxyde, Verfahren zur Darstellung von Gemischen von — oder von letzteren aus Cyanstickstofftitan; Zus. z. Anm. B. 45761. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/8. 1907.

21f. K. 36864. Glühlampe, Elektrische — mit Metallbügeln. Dr. Hans Kužel, Baden bei Wien. 15/2. 1908.

22b. F. 22615. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld. 28/11. 1906.

22e. G. 26570. Indirubin, Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 16/8. 1906.

22a. K. 31504. Sulfitcelluloseablaugen, Verfahren zur Entfernung der schwefligen Säure und Ausscheidung des Calciumsulfits aus — im Vakuum. Alexander Kumpfmiller, Hemer i. W. 5/8. 1906.

22b. S. 24070. Alkohol und Äther, Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von —, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinsten enthalten ist. Société pour la Fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet, Paris. 31/1. 1907.

29b. T. 12685. Fäden, Verfahren zur Herstellung künstlicher —; Zus. z. Pat. 170051. Dr. Friedrich Todtenhaupt, Harburg-Elbe. 13/12. 1907.

34l. L. 23889. Nahrungsmittel, Verfahren zum Erwärmen von —, unter Ausnützung der Reaktionswärme, die bei der Vereinigung von Metallpulvern mit Sauerstoff- bezw. Schwefelträgern entsteht. Dr. Albert Lang, Karlsruhe. 12/2. 1907.

40a. S. 23548. Zinkoxyd, Verfahren zur Herstellung von — durch Auslaugen von Erzen mit schwefliger Säure. Henry Livingstone Sulman, London. 20/10. 1906.

40b. F. 25097. Lagermetall, Verfahren zur Herstellung eines —. Harry Falkenberg, Hannover-Linden. 10/12. 1906.

57b. D. 18224. Photographien, Verfahren zum Herstellen farbiger — durch Übereinanderlegen roter, blauer und gelber Monochrombilder. Albert Davies, Plymouth, Engl. 19/8. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Über Wärme und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

18 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.

23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.

11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

Die chemische Schwingungshypothese und einige thermochemische Daten.

21 Seiten gr. 8. 1889. Preis ℳ 0.80.

Die chemische Schwingungshypothese und einige thermochemische Daten des Natriums.

16 Seiten gr. 8. 1889. Preis ℳ 0.60.

Die chemische Energie.

40 Seiten gr. 8. 1890. Preis ℳ 1.—.

Über die Energie und ihre Umwandlungen.

16 Seiten gr. 8. 1892. Preis ℳ 0.60.

Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente.

16 Seiten gr 8. 1900. Preis ℳ 0.60.

Digitized by Google

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf

liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen,** infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien und ist von uns zu beziehen:

Foods and their Adulteration

Origin, Manufacture, and Composition of Food Products; Description of common Adulterations, Food Standards, and National Food Laws and Regulations

by **Harvey W. Wiley** M. D., Ph. D.

Ein Großoktavband von 637 Seiten mit 11 farbigen Tafeln und 86 Textfiguren.
Philadelphia 1907.

Preis 18 Mark in Leinenband.

Dr. Wiley ist Chief Chemist in the Bureau of Animal Industry, Department of Agriculture, Washington. Er gilt in Amerika auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie als Autorität und hat sich namentlich durch Aufstellung eines neuen Nahrungsmittelgesetzes bekannt gemacht. — **Infolge des großen Bedarfes an amerikanischen Lebensmitteln in der alten Welt ist Dr. Wileys Buch auch für Deutschland äußerst wichtig.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
SEP 28 1908
HARVARD COLLEGE.

Nr. 3. 1908. Bd. 2.
S. 217—276. 22. Juli.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**
Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ramsay (W.), Radioaktive Gase und ihre Beziehung zu den Edelgasen der Atmosphäre 217.
Kaufler (F.), Überspannung 217.
Karl (A.), Triboluminescenz von Mineralien 217.
Bokorny (Th.), Platinkatalyse und physiologische Katalyse 217.
Loew (O.), Chem. Energie in der lebenden Zelle 218.

Anorganische Chemie.

Bloch (L.), Höhn (F.) u. Santmann (H.), Wasserstoffpersulfid 218. — Hydrotrisulfid 219.
Bloch (L.), Höhn (F.) u. Weiß (L.), Hydrodisulfid 220.
Bloch (L.), Konstitution von Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid und Chemie der Schwefelverbb. 221.
Besson u. Rosset, Einw. von Ammoniak auf Chlorphosphorstickstoff 222.
Klobbie (E. A.) u. Visser (H. L.), Ggw. von Kaliumperchlorat in Kaliumchlorat 223.
Wirth (F.), Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure 223.
Amberg (R.), Elektrolyteisen 224.
Saklatwalla (B.), Eisen und Phosphor 224.
Jacobsen (J.), Einw. von Silbernitrat auf Chlorgoldsäure; Knallgold 225.
Bose (E.), Gleichgewichte zwischen Metallen und Metallsalzlegg. 225.
Archibald (E. H.), Wilcox (W. G.) und Buckley (B. G.), Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids 226.

Organische Chemie.

Senderens (J. B.), Katalytische Dehydratationen von organ. Verbb. 227.
Forster (M. O.), Fierz (H. E.) u. Joshua (W. P.), Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters 227.

Digitized by Google

Philip (J. Ch.), Refraktion und Dispersion von Triazoverbb. 228. — Dissoziationskonstanten von Triazoessigsäure und α-Triazopropionsäure 228.
Paal (C.) u. Van Gember (L.), Sekundäre Aminoacetale 229.
Chick (F.) u. Wilsmore (N. Th. M.), Acetylketen 229.
Meldrum (A. N.) u. Turner (W. E. St.), Molekularassoziation von Amiden in verschiedenen Lösungsmitteln 230.
Patterson (Th. St.) u. McDonald (D. P.), Rotation von Weinsäureäthylester in aromat. Halogenderivaten 230.
Gerock (J. E.), Citroverbb. des Eisens 231.
Stevens (A. B.), Citroverbb. des Eisens 231.
Ssaposhnikow (A.), Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrierung, speziell von Cellulose 231.
Delépine (M.), Thiosulfocarbamate der Metalle 231.
Körner (H.), Derivate der Dithiocarbaminoessigsäure 232.
Dixon (A. E.) u. Taylor (J.), Thiocyanate, welche eine elektronegative Gruppe enthalten 233.
Haiser (F.) und Wenzel (F.), Carnin und Inosinsäure 234.
Willstätter (R.) u. Kubli (H.), Reduktion von Nitroverbb. 235.
Chattaway (F. D.), Diazoniumbromide 236.
Karslake (W. J.) und Morgan (W. J.), Derivate der 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure 236.
Smiles (S.) u. Le Rossignol (R.), Sulfinierung von Phenoläthern und Einfluß von Substituenten 237.
Auger (V.) und Dupuis (P.), Saure Phosphorsäureester des Guajacols 239.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Direkte Hydrierung der Polyphenole 240.
Bennett (C. T.), F. des Resorcins 240.
Vidal (R.), Chinonisation 240.
McPherson (W.) u. Dubois (W. L.), Einw. von α-Benzoylphenylhydrazin auf die Halogenderivate von Chinonen 240.
Pollak (J.) u. Feldscharek (H.), Alkylwanderung bei der Dest. von Äthersäuren 241.
Nierenstein (M.), Glaukohydroellagsäure 243.
Rabe (P.), Ehrenstein (R.) u. Jahr (M.), Umlagerung von 1,5-Diketonen in cyclische Ketonalkohole; Synthese bicyclischer Ketonalkohole mit Brückenbindung 244.
Rabe (P.), Spence (D.) u. Ehrenstein (R.), Desmotrope Formen des Methylcyclohexenondicarbonsäureesters 246.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Chemische Lichtwirkungen 247.
Hartley (W. N.), Absorptionsspektrum des Camphers 248.
Tiffeneau (M.), Mechanismus der Ringschließung in der Geraniumsäurereihe; Dihydromyrcen 248.
Pickles (S. S.), Bestandteile des Origanumöls von Cypern. Origanen 249.
Engel (A.), Kongo-Kopal u. Benguela-Kopal 250.
Irvine (J. C.) u. McNicoll (D.), Kondensation von Benzoin mit Methylalkohol 250.
Miers (H. A.) u. Isaac (F.), Spontane Krystallisation von Gemischen von Naphthalin und β-Naphthol 251.
Lyons (R. E.) u. Bush (G. C.), α-Dinaphthylselenid und -tellurid 251.
Wunderlich (A.), Fagopyrum-Rutin 252. — Rhamnosidé von Capparis spinosa u. Globularia Alypum 253.
Asahina (Y.), Sakuranin 253.
Bourdier (L.), Verbenalin 254.
Marchlewski (L.), Nächste Säurederivate der Chlorophylline 254.
Schulze (H.), Oxydationsprodd. des Aconins 254.

Physiologische Chemie.

Power (F. B.) u. Tutin (F.), Bestandteile der Olivenblätter 255; der Olivenrinde 256.
Andrlík (K.) und Urban (J.), Abnormal große Rüben 257.
Peklo (J.), Histochemisches über die Lokalisation der Saccharose in der Zuckerrübe 257.
Prinsen-Geerligs (H. C.), B. von Saccharose aus Stärkemehl 257.
Kreidl (A.) u. Neumann (A.), Labgerinnung im Säuglingsmagen 257.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Flemming, Lebensfähige Mikroorganismen in der Atmosphäre 258.
Stockmeier, Bleisoldaten 258.
Tiberti (N.), Fleischvergiftungsepidemie 258.
Kisskalt (K.), Mittagessen in verschiedenen Wirtschaften Berlins 258.
Siegfeld (M.), Fettsäuren der Butter 259.
Rosenstiehl (A.), Rolle der Hefen und Weinstöcke bei der B. der Blume des Weines 260.
Trübsbach (P.), Koguakfrage 260.
Petkow (N.), Orientalische Genußmittel: Bosa, Halva und Locoum 260.

Analytische Chemie.

Hers, Käsewage 260.
Grêhant (N.), Analyse des Sumpfgases. Dissoziation mehrerer KW-stoffe im Grisoumeter 261.
Chwala (A.) u. Macri (V.), Analyse eines Minerals, das Cu, Bi etc. enthält 261.
Delépine (M.), Nachweis von Cu u. Fe 261.
Newton (H. D.), Best. von Fe durch $KMnO_4$ nach Reduktion mit Titansesquisulfat 261.
Edgar (G.), Best. von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander 261.
Stengel (F.), Chloroformprüfung 262.
Frank-Kamenetsky (A.), Indirekte Best. des Alkohols auf refraktometr. Wege 262.
Bertheaume (J.), Trennung des Ammoniaks und der Amine mit sd. absol. A. 262.

Digitized by Google

Stanĕk (V.), Reduktion des Kupferoxyduls bei der Best. des Invertzuckers 263.
Wenglein (O), Stärkegehalt der Gerste und deren Proteingehalt und Korngröße 263.
Uts (F.), Verwendung des Refraktometers zur Best. der Trockensubstanz und der D. des Honigs 263.
Burr (A.), Berberich (F. M.) u. Lauterwald (F.), Milchserum 263.
Oppenheimer (S.), Schardingersche Reduktionsprobe 265.
Pankrath (O.), Ausbeute im Laboratorium und im Großen 265.
Nietschmann (H.), Malzanalyse 265.
Obermayer (F.) u. Popper (H.), Nachweis von Gallenfarbstoff 266.
Puckner (W. A.), Best. des Hydrastins 266.
Schneider (H.) u. Seligmann (E.), Wertbest. chemischer Desinfektionsmittel 267.

Technische Chemie.

Neisser (M.), Hausapp. zur Ozonisierung von W. 267.
Conrad (W.), Verwendung großer elektrischer Öfen zur Fabrikation von Calciumcarbid und hochproz. Ferrosilicium 268.
Zulkowski (K.), Studienplan für die Erforschung der hydraulischen Bindemittel 268.
Stern (E.), Mikrographie des Zements 268.
Hiorth (A.), Reinigung von Eisen und Stahl mittels Natriumdampfes 269.
Strohmer (F.), Reinigung von Zuckersäften mittels unterchlorigsauren Salzen 269.
Fischek (H.), Raffinerieausbeuten 270.
Prinsen-Geerligs (H. C.), Wasseranziehung des in Packhäusern aufgespeicherten Javazuckers 270.
Moufang (E.) u. Brendlen (J. B.), Spitzmalzfrage 270.
Kießling (L.), Saatgutbezeichnungen und Sorteneinteilung bei der Gerste 270.
Bechhold u. Voss, Fettgewinnung aus Abwässern 270.

Patente.

Knoll & Co., Färben von Acetylcellulose 271*.
Goldschmidt (Th.), Silicide des Ca etc. 271*.
Elektrochemische Werke, Stickstoffdioxyd aus Stickoxydluftgemischen mit geringem Stickoxydgehalt 272*.
Silberstein (E.) u. Drägerwerk, Heinr. u. Bern. Dräger, App. zur Herst. luftfreien, gepreßten O aus reiner H_2O_2-Lsg. 272*.
Konsortium für elektrochemische Industrie, Umwandlung von Überschwefelsäure in H_2O_2 272*.
Erlwein (G.), Herst. von Cyangas u. Cyanverbb. 273*.
Chemische Fabrik von Heyden, Haltbare Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung 273*.
Coulin (P.), Jonon enthaltende Gemische künstlicher Riechstoffe 274*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Thioindigoweiß 275*.
Baringer (W.), Tischlerpolituren aus Manilakopal etc. 275*.
Feuerlein (C.), Entfärben von Gerbstoffextrakten 275*.
Siemens & Halske, Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen etc. 275*.
Kaiser (K.), Behandlung von Erzen etc., die flüchtige Metalle neben nicht flüchtigen enthalten, im elektr. Ofen 276*.
Nikolsky (W.), Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch bereiteten Strängen rauchlosen und rauchschwachen Pulvers 276*.
de la Roche (Ch.), Weißer Portlandzement 276*.

Namenregister.

Amberg, R. 224.
Andrlik, K. 257.
Archibald, E. H. 226.
Asahina, Y. 253.
Auger, V. 239.
Baringer, W. 275.
Bechhold 270.
Bennett, C. T. 240.
Berberich, F. M. 263.
Bertheaume, J. 262.
Besson 222.
Bloch, I. 218. 219. 220. 221.
Bokorny, Th. 217.
Bose, E. 225.
Bourdier, L. 254.
Brendlen, J. B. 270.
Buckley, B. G. 226.
Burr, A. 263.
Bush, G. C. 251.
Chattaway, F. D. 236.
Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. 273.
Chick, F. 229.
Chwala, A. 261.
Ciamician, G. 247.
Conrad, W. 268.
Coulin, P. 274.
Delépine, M. 231. 261.
Dixon, A. E. 233.
Drägerwerk, Heinr. u. Bernh. Dräger 272.
Dubois, W. L. 240.
Dupuis, P. 239.
Edgar, G. 261.
Ehrenstein, R. 244. 246.
Elektrochem. Werke 272.
Engel, A. 250.
Erlwein, G. 273.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 275.
Feldscharek H. 241.
Feuerlein, C. 275.
Fierz, H. E. 227.
Fischek, H. 270.
Flemming 258.
Forster, M. O. 227.
Frank-Kamenetzky, A. 262.
Gerock, J. E. 231.
Goldschmidt, Th. 271.
Gréhant, N. 261.
Haiser, F. 234.
Hartley, W. N. 248.
Herz 260.
Hiorth, A. 269.
Höhn, F. 218. 219. 220.
Irvine, J. C. 250.
Isaac, F. 251.
Jacobsen, J. 225.
Jahr, M. 245.
Joshua, W. Ph. 227.
Kaiser, K. 276.
Karl, A. 217.
Karslake, W. J. 236.
Kaufler, F. 217.
Kießling, L. 270.
Kisskalt, K. 258.
Klobbie, E. A. 223.
Knoll & Co. 271.
Körner, H. 232.
Konsortium für elektrochem. Industrie, G. m. b. H. 272.
Kreidl, A. 257.

Digitized by Google

Kubli, H. 235.
Lauterwald, F. 263.
Le Rossignol, R. 237.
Loew, O. 218.
Lyons, R. E. 251.
Mc Donald, D. P. 230.
Mc Nicoll, D. 250.
Mc Pherson, W. 240.
Macri, V. 261.
Mailhe, A. 240.
Marchlewski, L. 254.
Meldrum, A. N. 230.
Miers, H. A. 251.
Morgan, W. J. 236.
Moufang, E. 270.
Neisser, M. 267.
Neumann, A. 257.
Newton, H. D. 261.
Nierenstein, M. 243.
Nietzschmann, H. 265.
Nikolsky, W. 276.
Obermayer, Fr. 266.
Oppenheimer, S. 265.
Paal, C. 229.
Pankrath, O. 265.
Patterson, Th. St. 230.
Peklo, J. 257.
Petkow, N. 260.
Philip, J. Ch. 228.
Pickles, S. S. 249.
Pollak, J. 241.
Popper, H. 266.
Power, F. B. 255. 256.
Prinsen-Geerligs, H. C. 257. 270.
Puckner, W. A. 266.
Rabe, P. 244. 246.
Ramsay, W. 217.
de la Roche, Ch. 276.
Rosenstiehl, A. 260.
Rosset 222.
Sabatier, P. 240.
Saklatwalla, B. 224.
Santmann, H. 218. 219.
Schneider, H. 267.
Schulze, H. 254.
Seligmann, E. 267.
Senderens, J. B. 227.
Siegfeld, M. 259.
Siemens & Halske, Akt.-Ges. 275.
Silber, P. 247.
Silberstein, E. 272.
Smiles, S. 237.
Spence, D. 246.
Ssaposhnikow, A. 231.
Staněk, V. 263.
Stengel, F. 262.
Stern, E. 268.
Stevens, A. B. 231.
Stockmeier 258.
Strohmer, F. 269.
Taylor, J. 233.
Tiberti, N. 258.
Tiffeneau, M. 248.
Trübsbach, P. 260.
Turner, W. E. St. 230.
Tutin, F. 255. 256.
Urban, J. 257.
Utz, F. 263.
Van Gember, L. 229.
Vidal, R. 240.
Visser, H. L. 223.
Voss 270.
Weiß, L. 220.
Wenglein, O. 263.
Wenzel, F. 234.
Wilcox, W. G. 226.
Willstätter, R. 235.
Wilsmore, N. Th. M. 229.
Wirth, F. 223.
Wunderlich, A. 252. 253.
Zulkowski, K. 268.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

9. Juli 1908.

12e. W. 28476. **Gase**, Vorrichtung zum Reinigen von — durch Mischung mit Wasser. Georg Marschner, Saarbrücken. 10/10. 1906.

12i. K. 35486. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Unschädlichmachung der bei chemischen und metallurgischen Prozessen entweichenden schwefligen Säure unter Gewinnung von —. Hans Kühne, Goslar a. H. 20/8. 1907.

12o. D. 18105. **Oxydation**, Verfahren zur — organischer Stoffe durch Sauerstoff oder Luft unter Mitwirkung von Steinkohle, Braunkohle oder Torf. M. Dennstedt u. F. Haßler, Hamburg, Chem. Staatslaboratorium. 28/2. 1907.

12o. E. 12378. **Glycerinphosphate**, Verfahren zur Darstellung von —, insbesondere des krystallisierten Natriumglycerinphosphats. Les Etablissements Poulenc Frères, Paris. 27/2. 1907.

12o. F. 23197. **Santalylhalogenide**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16/3. 1907.

12o. F. 23982. **Acylaminophenyl- u. -tolylarsinsäuren**, Verfahren zur Darstellung von carboxylierten —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/8. 1907.

12o. S. 20119. **Harzsäuren**, Verfahren zur Herstellung von festen hochschmelzenden Kondensationsprodukten aus —; Zus. z. Pat. 188185. Karl August Lingner, Dresden. 5/10. 1904.

12q. E. 12676. **Guajacolcarbonatmono- u. disulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von Salzen der —. Dr. Albert Einhorn, München. 25/6. 1907.

12q. E. 12699. **Chloraldialkylaminooxyisobuttersäurealkylester**, Verfahren zur Darstellung von —. Les Etablissements Poulenc Frères u. Ernest Fourneau, Paris. 4/7. 1907.

Klasse:

21h. F. 28629. **Induktionsofen, Elektrischer** —. Sebastian Ziani de Ferranti, Grindleford Bridge b. Sheffield, Engl. 5/6. 1907.

22f. G. 25410. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung von als Deckfarben verwendbaren —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 24/8. 1907.

40c. T. 11136. **Zinn**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. Adolphe Jean Marie Thirot, Bourges, Cher, und Louis Auguste Mage dit Nouguier, Verdun, Meuse, Frankr. 8./4. 1906.

82a. K. 33724. **Kalisalze**, Verfahren zum Trocknen von natürlichen —, wie z. B. Carnallit. Wilhelm Knauer, Kalbe a. S. 22/1. 1907.

18. Juli 1908.

12i. G. 25198. **Schwefelsäure, Bleikammer** für die Herstellung von —. Antonio Gaillard, Barcelona. 5/7. 1907.

16. Sch. 29291. **Calciumphosphat**, Verfahren zur Umwandlung von citratunlöslichem — in streubares, citratlösliches Phosphat. Heinrich Schröder, Neindorf b. Hedwigsburg. 16/1. 1908.

21f. R. 25332. **Glühfäden**, Verfahren zur Herstellung von — aus chinesischer Tusche für elektrische Glühlampen. Karl Rittersberg, Berlin, u. Hermann Rubert, Charlottenburg. 30/10. 1907.

28b. V. 6867. **Spiritus**, Verfahren zur Herstellung einer kältebeständigen Mischung von — mit Kohlenwasserstoffen für Explosionsmotore; Zus. z. Anm. V. 6845. Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin. 20/11. 1906.

39b. St. 10280. **Massen**, Verfahren zur Herstellung plastischer — aus Formaldehydleim. Louis Stange, Aachen. 26/5. 1906.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 3.** **22. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

William Ramsay, *Die radioaktiven Gase und ihre Beziehung zu den Edelgasen der Atmosphäre.* (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1304—7. — C. **1908**. I. 1913.) BLOCH.

Felix Kaufler, *Zur Erklärung der Überspannung.* 2. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 633; C. **1907**. II. 1473.) Die vom Vf. vertretene Theorie der Überspannung war von E. MÜLLER bekämpft worden (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 681; C. **1907**. II. 1722), doch mit Unrecht, da die NERNSTsche Formel nicht für irreversible Vorgänge, wie es eine Gasentladung mit Überspannung ist, anwendbar ist. Durch direkte Widerstandsbestst. wird nachgewiesen, daß bei der Wasserstoffentladung an einer Bleikathode in Schwefelsäure sich eine Übergangsschicht von großem Widerstande bildet. Setzt man zur Lsg. etwas Cu-Salz, das die Überspannung aufhebt, so verschwindet auch die Widerstandserhöhung. Die Größe des Übergangswiderstandes und daher auch der zu seiner Überwindung verbrauchte Spannungsabfall ist eine Funktion der Stromstärke. Möglicherweise besteht die Übergangsschicht aus einer Verb. von Wasserstoff mit dem Elektrodenmetall. An einem zusammengerollten Bleiblech, das als Kathode diente und mit einem Thermometer versehen war, konnte eine beträchtliche Temperaturerhöhung nachgewiesen werden, die bei Zusatz von Kupfersalz sofort zurückging. Außerdem konnten an geheizten Pt-Elektroden dieselben Rkk. erhalten werden wie an Elektroden mit Überspannung. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 321—26. 12/6. [21/5.] Zürich. Elektrochem. u. physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) SACKUR.

Adrien Karl, *Über die Triboluminescens von Mineralien.* Die *Triboluminescens* scheint eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Mineralien zu sein. Der Vf. hat sie in vielen bisher unbekannten Fällen entdeckt, indem er das Auge vor der Beobachtung lange Zeit im Dunkeln ausgeruht hat, z. B. bei *Thoriumoxyd, Titansäure, Wolframsäure, Zirkon, Calciumsulfid* etc. Die weitere Unters. ergab, daß Triboluminescenz ebenso wie Phosphorescenz nicht bei reinen Substanzen auftritt, sondern nur bei festen Lsgg., bei einer großen Verdünnung der einen Komponente. Bei der Umwandlung eines manganhaltigen Zinkoxyds in Sulfat oder Nitrat bleibt die Triboluminescenz bestehen. Die Prozentgehalte der optimalen Triboluminescenz sind für die verschiedenen Stoffe verschieden und weichen von den Zusammensetzungen, bei denen die optimale Phosphorescenz auftritt, ab. Die Farbe der Triboluminescenz variiert mit der Natur des gel. Stoffes und des Lösungsmittels. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1104—6. [25/5.*].) SACKUR.

Th. Bokorny, *Platinkatalyse und physiologische Katalyse.* Vf. polemisiert gegen die BREDIGschen Ausführungen (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **19**. 485; Biochem. Ztschr. **6**. 283; C. **1907**. II. 1826) und sucht nachzuweisen, daß kein Grund vorliege, von den Metallen als „*anorganischen Fermenten*" zu sprechen;

Digitized by Google

„da würden eher noch die SS. und Basen in Betracht kommen". Da die Fermente immer von der lebenden Zelle erzeugt werden und höchstwahrscheinlich Proteinstoffe darstellen, welche einen aktiven und inaktiven Zustand haben und unter ähnlichen Bedingungen inaktiviert werden wie das lebende Plasma selbst, so ist auch für die anorgan. SS. und Basen der Ausdruck „Ferment" nicht gerechtfertigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 193—97. 17/6.) PROSKAUER.

Oscar Loew, *Zur Lehre von der chemischen Energie in der lebenden Zelle. (Zur Abwehr.)* Dieser Artikel richtet sich (wie das vorstehende Referat) gegen die Arbeit BREDIGS (l. c.). Besonders verteidigt Vf. seine „kinetische" Hypothese über die *Fermente*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 198—200. 17/6.) PROSKAUER.

Anorganische Chemie.

Ignaz Bloch und **Fritz Höhn**, *Über Wasserstoffpersulfid.* I. Mitteilung. *Geschichte und rohes Wasserstoffpersulfid.* Zum Teil mitbearbeitet von **Herbert Santmann**. Die Vff. geben eine ausführliche Übersicht über die Literatur dieses Körpers, die in fast allen Hand- und Lehrbüchern unvollständig oder falsch angeführt ist. Bei Berücksichtigung der gesamten Literatur tritt eine wesentliche Verschiebung gegen die gebräuchliche Auffassung über das Wasserstoffpersulfid ein. Es zeigt sich, daß für die auf verschiedenem Wege erhaltenen und auf verschiedene Weise charakterisierten Wasserstoffpersulfide die Formeln H_2S_2, H_2S_3, H_2S_5, H_2S_6, H_2S_7 u. H_2S_8 aufgestellt wurden, ohne daß je eine diesen Formeln entsprechende Verb. rein erhalten worden war. H_2S_2 und H_2S_3 sind widerrufen worden, die Existenz eines H_2S_3 ist durch SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 1346. 1585; Bull. Soc. Chim. Paris [2] **44**. 169) in sichtbare Nähe gerückt. Am besten charakterisiert erscheinen die Derivate der Verbb. H_2S_6 u. H_2S_8, die von verschiedenen Forschern erhalten und analysiert wurden.

Die Vff. arbeiteten zunächst eine Methode aus, um ein gleichmäßig zusammengesetztes rohes Prod. zu erhalten. Sie erhitzten zur *Darst. von Natriumpolysulfid* 500 g technisches rohes $Na_2S \cdot 9H_2O$ mit einem Überschuß von vorgereinigten Schwefelblumen (250 g) 3 Stdn. lang im Wasserbade unter langsamem Durchleiten von H, nahmen die dunkelrotbraune Schmelze mit etwa 400 ccm W. auf u. erhielten nach dem Filtrieren eine Lsg., deren Inhalt die Zus. zwischen Na_2S_4 und Na_2S_5 hatte, näher an Na_2S_4. In gleicher Weise stellten sie Lsgg. der Zus. Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4 und Na_2S_5 dar (bei der Darst. von Na_2S_5 ist Zusatz von ein wenig A. nötig). Aus diesen Lsgg. gewannen sie *rohes Wasserstoffpersulfid* so, daß sie die auf 1 l aufgefüllte wss. Polysulfidlsg. unter H-Druck in dünnem Strahl in überschüssige HCl (1 Tl. Eis und 1 Tl. HCl, D. 1,19) einlaufen ließen, die S. hierbei auch von außen kühlten, die Temp. der Mischung unter unausgesetztem Rühren auf —10 bis etwa 0° hielten, das sich absetzende Öl von der S. trennten und mit gekörntem $CaCl_2$ trockneten, über welches einige Zeit trockene HCl geleitet war (wesentlich ist das Andunsten aller Gefäße und Geräte mit HCl-Gas, um die Alkalität des Glases zu neutralisieren). Das so erhaltene Prod. war sehr gleichmäßig zusammengesetzt u. verhältnismäßig S-rein. Das zeigt die Analyse und das niedere auf nur geringe Beimengungen an S hinweisende spez. Gewicht (vgl. Tabelle im Original).

Das rohe Wasserstoffpersulfid aus Natriumpolysulfid ist gelb, olivenölähnlich, von der Konsistenz der konz. H_2SO_4, erinnert im Geruch an Chlorschwefel und Campher, zers. sich allmählich beim Stehen in H_2S u. S, der sich bisweilen schön krystallisiert abscheidet; beim Erkalten wird es blasser, es erstarrt auch bei —75° nicht vollständig; es nimmt rhombischen S bei gewöhnlicher Temp. auf, beim Er-

Digitized by Google

wärmen rasch unter Dunkelfärbung und H_2S-Entw.; beim Abkühlen krystallisiert der S wieder aus. Es verbrennt, mit einer Bunsenflamme entzündet, mit fahlblauer Flamme zu SO_2 u. H_2S u. scheint sich in W. unter H_2S-Entw. u. Zers. etwas zu lösen. Verd. Säuren, besonders HCl scheinen konservierend zu wirken, Alkalien zers. es momentan unter H_2S-Entw. u. Polysulfidbildung. Es ist, frisch dargestellt, in Bzl. klar l., ein in Bzl. nicht vollständig lösliches ist stark schwefelhaltig; nach längerem Stehen geht es jedoch nicht mehr vollständig in Lsg. Toluol, Xylol u. Chlf. verhalten sich dem Bzl. ähnlich, CS_2 mischt sich mit ihm in allen Verhältnissen. Alkohole wirken mehr oder minder rasch, Äthyläther u. Essigester langsam, Aceton etwas rascher zersetzend. In Ggw. von Kondensationsmitteln verbinden sich Aldehyde und Ketone mit ihm zu stark geschwefelten Verbb. Beim Erhitzen zers. es sich in H_2S und S, worauf seine **Analyse** beruht. Eine abgewogene Menge wird in einer H-Atmosphäre im gelinden H-Strom (10—20 Blasen in der Minute) durch sehr vorsichtiges und allmähliches Erwärmen zers., die Zersetzungsprodd. durch ein zweites, schwach erhitztes Probierrohr u. ein $CaCl_2$-Rohr in einen Kaliapp. geleitet. War die Entw. von H_2S nach ruhigem, gleichmäßigem Erhitzen schwach geworden, so wurde der Rückstand dreimal bis unterhalb des Ableitungsrohres destilliert; dann wurde im lebhafteren H-Strom erkalten gelassen, der H durch CO_2-freie Luft verdrängt u. der Kaliapp. gewogen. Aus dessen Gewichtszunahme ergab sich der entwickelte H_2S. Für schnellere und mehrere gleichzeitige Bestst. wurde ein mit frisch geglühtem Na_2SO_4 gefülltes Rohr eingeschaltet, das an seinen beiden Enden schwach erhitzt wurde.

Die mit dieser Analysenmethode festgestellten H_2S-Gehalte u. die spezifischen Gewichte zeigen (Tabelle vgl. im Original), daß, wenn der S-Gehalt des Polysulfids (Na_2S_3, Na_2S_5, Na_2S_4, Na_2S_5) steigt, der H_2S-Gehalt des entstehenden Wasserstoffpersulfids fällt, und daß fast diesem Fallen an H_2S proportional das spez. Gewicht des Wasserstoffpersulfids steigt (von 1,625 auf 1,697). Damit war die Behauptung von Rebs (Liebigs Ann. **246**. 356), daß sich aus den verschiedenen Polysulfiden ein u. dasselbe Wasserstoffpersulfid, nämlich H_2S_5, bilde, widerlegt u. wahrscheinlich gemacht, daß das Wasserstoffpersulfid, wie man es durch Einlaufenlassen von Polysulfidlsg. in überschüssige Säure ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln erhält, keine einheitliche Verb. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1961—71. 13/6. [27/5. 11/5.*].)

Bloch.

Ignaz Bloch und **Fritz Höhn**, *Über Wasserstoffpersulfid.* II. Mitteilung. *Über Hydrotrisulfid.* Zum Teil mitbearbeitet von **Herbert Santmann**. Die Vff. haben das nach dem vorsteh. Ref. gewonnene rohe Wasserstoffpersulfid im hohen Vakuum dest. Sie erhielten so — Einzelheiten siehe Original — ein Destillat, welches ganz genaue Werte gab für ein *Hydrotrisulfid*, H_2S_3, sowohl bei der H_2S-Best. (ausgeführt wie bei dem rohen Wasserstoffpersulfid), als auch bei der Verbrennung mit Bleichromat (dabei zeigte sich, daß der aus Bomben entnommene *Sauerstoff* geringe Mengen *Wasserstoff* enthielt, in 4 l 1,8 mg), wie auch bei der *Best. des Schwefels* nach Carius, welche die Vff. mit *fester Salpetersäure* ausführten, da bei flüss. HNO_3 durch die nitrosen Gase Zers. des Wasserstoffpersulfids herbeigeführt wird (sie empfehlen die Anwendung von fester HNO_3 auch bei empfindlichen organischen Substanzen), als endlich bei der Best. des Molekulargewichts durch die Gefrierpunktserniedrigung von Bzl. im Beckmannschen App. Das Hydrotrisulfid ist eine hellgelbe, bei tiefer Temp. oder in einzelnen Tropfen farblose Fl., etwas leichter flüssig als Olivenöl, und hat $D.^{15}_{15}$ 1,496. Der Geruch ist unangenehm scharf, erinnert an Chlorschwefel und, besonders in der Kälte, an Campher. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Es erstarrt bei —52 bis —54° zu wavellitähnlichen, weißen Krystallen u. schmilzt bei —52 bis —53° wieder zu einer farblosen Fl. Bei längerem Stehen zers. es sich in H_2S u. S u. scheidet endlich rhombischen S aus.

Digitized by Google

Am Licht erfolgt die Zers. bedeutend rascher. Beim Erwärmen färbt es sich dunkler, wird zäher und beginnt bei ca. 90° lebhaft H_2S zu entwickeln. Beim Erkalten wird die Fl. wieder weniger zähe und heller gelb. Es ist viel leichter entzündlich als das rohe Persulfid und brennt mit fahlblauer Flamme. Beim Überschichten oder Schütteln mit dest. W. oder mit verd. Salzsäure färbt es sich sofort weiß, langsamer mit konz. HCl. Durch Alkalien erfolgt noch heftigere Zers. als beim rohen Persulfid. Konz. Schwefelsäure reagiert beim Überschichten oder Durchschütteln nur langsam; nach einigem Stehen tritt ziemlich kräftiger Schwefeldioxydgeruch auf. Beim Eingießen in A. zers. es sich rapid. In salzsäurehaltigem A. ist es etwas löslich unter Abscheidung von weißem Schwefel. Amylalkohol bewirkt explosionsartige Zers. Mit Äther, Benzol u. CS_2 ist es in jedem Verhältnis mischbar, und diese Lsgg. sind relativ beständig. Es löst viel Schwefel; letzterer fällt bei Zusatz von Benzol wieder aus. Beim Auftropfen auf pulveriges, trockenes Silberoxyd oder beim Eintragen von Silberoxyd in H_2S_2 erfolgt sofort explosionsartige Entzündung; nach vollständigem Abbrennen bleibt grauschwarzes, bisweilen schön *krystallisiertes Silbersulfid* zurück.

Seinem chemischen Charakter nach scheint H_2S_2 eine reduzierende u. schwefelnde, aber auch oxydierende Wrkg. ausüben zu können, was wohl einerseits seiner relativen Beständigkeit als H_2S_2, andererseits seinem Zerfall in $H_2S + S_2$ zuzuschreiben ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1971—75. 13/6. [27/5. 11/5.*].) BLOCH.

Ignaz Bloch und **Fritz Höhn**, *Über Wasserstoffpersulfid.* III. Mitteilung. *Über Hydrodisulfid.* Zum Teil mitbearbeitet von **Ludwig Weiß**. Bei der Verbesserung der Destillationsmethode (Näheres darüber s. im Original) erhielten die Vff. neben dem Hydrotrisulfid H_2S_3 (vgl. die beiden vorhergehenden Reff.), noch eine zweite, bei tiefer Temp. farblose, ähnlich wie H_2S_3, aber stärker, momentaner und aggressiver riechende Fl. von viel größerer Flüchtigkeit als H_2S_3 und von viel größerer Empfindlichkeit gegen die Alkalität des Glases, des Papiers, gegen Staub etc. Die Dichte dieses Körpers betrug 1,376; der neue Körper dest. unter Atmosphärendruck zum Teil unzers., die Hauptmenge ging bei 74—75° über. Der Körper war mit Äther-Kohlensäure-Mischung nicht zum Erstarren zu bringen. Zur Analyse konnte die S- und H-, sowie die Molekulargewichtsbest. wie bei Hydrotrisulfid ausgeführt werden; zur Best. des H_2S-Gehaltes war wegen der großen Flüchtigkeit die Einschaltung eines $^3/_4$ m langen Verbrennungsrohres notwendig, das an zwei Stellen nicht zu stark erhitzt wurde, und in dessen letztem Teil sich eine 10 cm lange Schicht von Na_2SO_4 befand. Die erhaltenen Zahlen zeigten, daß der Körper *Hydrodisulfid*, H_2S_2, das Schwefelanalogon des Wasserstoffperoxyds, war.

Reines Hydrotrisulfid geht beim Erhitzen im Vakuum zu etwa $^1/_3$ in Hydrodisulfid über. Die Temp. der Dämpfe betrug im Maximum 54°. Ca. $^1/_3$ dest. unzers., $^1/_3$ zerfällt in $H_2S + 2S$.

Hydrodisulfid ist eine wasserhelle, gelbliche Fl., etwa von der Konsistenz des W. Die Dämpfe reizen Augen u. Schleimhäute sehr stark. Es ist im allgemeinen reaktionsfähiger als H_2S_3, entspricht aber in seinem chemischen Verhalten letzterem durchaus. Es ist noch leichter entzündlich. Mit dest. W. zers. es sich ziemlich rasch, mit Alkalien stürmisch. Gegen verd. und konz. Salzsäure verhält es sich wie das Trisulfid. Konz. Schwefelsäure bewirkt beim Schütteln ziemlich rasche Zers. unter Abscheidung von weißem, amorphem S u. Entw. von SO_2. Beim Eingießen in Alkohol erfolgt rapide Zers. Mit CS_2, Bzl. und Ä. ist es in jedem Verhältnis unzers. mischbar. Die Lsgg. sind farblos. Verd. äth. Lsgg. bleiben bei Zusatz von Alkohol klar, konz. zers. sich mit Alkohol rasch. Mit Silberoxyd reagiert

Digitized by Google

die Verb. wie das Trisulfid. Es löst in der Kälte viel S, der bei Zusatz von Bzl. wieder ausfällt.

Später verwendeten die Vff. für die Dest. den App. Fig. 3, welcher gestattet,

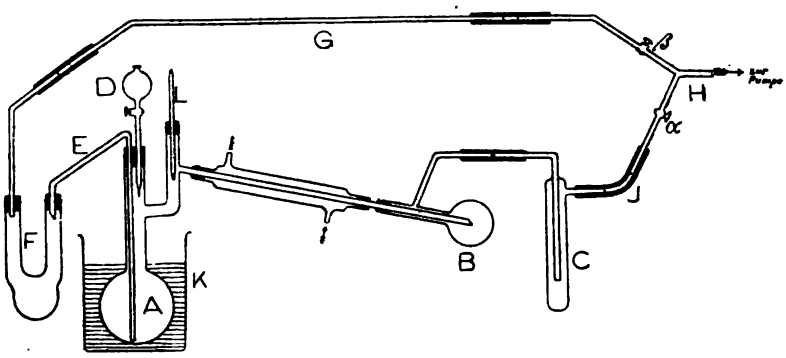


Fig. 3.

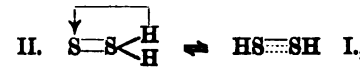
eine große Anzahl kleiner Portionen an rohem Wasserstoffpersulfid im gleichen App. zu dest. und dabei ohne Aufhebung des Vakuums den halbfl. Rückstand aus dem Kolben zu entfernen. — Die Handhabung des App. gestaltet sich in folgender Weise. Nachdem man durch die ganze Apparatur ca. 10 Min. HCl-Gas geleitet hat, erhitzt man das Glycerinbad *K*, in welchem sich der Kolben *A* befindet, auf 110—125° und evakuiert (α offen, β geschlossen) mit der Wasserluftpumpe auf ca. 20 mm. Dann läßt man bei derselben Hahnstellung aus *D* langsam 15 ccm Rohpersulfid einlaufen. Etwa 30 Sek. nach Beginn des Einlaufens erfolgt lebhaftes Aufschäumen u. Dest. in die Vorlage *B* in regelmäßiger Tropfenfolge. Die Temp. der Dämpfe, abgelesen am Thermometer *L*, steigt dabei bis über 60° an. Bald läßt das Schäumen und die Dest. wieder nach; dann schließt man Hahn α und öffnet Hahn β. Nun wirkt die Pumpe durch Rohr *G*, Gefäß *F* und Rohr *E* und saugt fast den ganzen Destillationsrückstand in das U-Rohr *F* über. Ist dieses geschehen, so öffnet man wieder Hahn α, schließt β, läßt wieder 15 ccm Persulfid einlaufen usw. Auf diese Weise geht die Dest. glatt und ohne Unterbrechung vor sich. Am Rohr *G* läßt sich mittels eines T-Stückes noch ein Sicherheitsventil zur Vermeidung des verfrühten Übersaugens anbringen. Das Destillat in Vorlage *B* ist fast reines H_2S_2, es kann durch kurzes Wegsaugen von etwas H_2S und H_2S_2 und durch Ausfrieren u. Abgießen vollständig rein erhalten werden. Das Destillat in *C* ist H_2S_2, das nach einmaliger Dest. unter Atmosphärendruck analysenrein ist. — Die Vff. empfehlen, den *App. für Vakuumdestillationen* allgemeiner anzuwenden, besonders dann, wenn große Substanzmengen eines Körpers nicht gut ohne Zers. zu dest. sind, und wenn es günstig erscheint, die Zersetzungsprodd. während der Dest. aus dem Kolben zu entfernen. Sie erhielten mit diesem App. ohne besondere Belästigung durch Gerüche etc. schon bei Drucken von 20—30 mm gute und konstante Ausbeuten, nämlich aus 100 ccm rohem Wasserstoffpersulfid 30—33 ccm H_2S_2 und 10—15 ccm H_2S_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1975—80. 13/6. [27/5. 11/5.*] München. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule u. Berlin N.-Wissensch.-chem. Lab.)

BLOCH.

Ignaz Bloch, *Über Wasserstoffpersulfid.* IV. Mitteilung. *Zur Konstitution von Hydrodisulfid und von Hydrotrisulfid und zur Chemie der Schwefelverbindungen.*

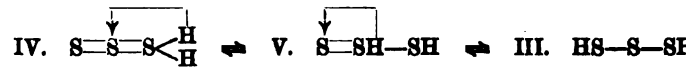
Digitized by Google

Außer den für H_2S_2 u. H_2S_3 angenommenen Formeln S : H·SH u. $\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\!\!>\!H\cdot SH$ (nach GEUTHER, LIEBIGs Ann. **224**. 201), HS·SH, bezw. HS : SH u. H_2S : S nach der Analogie mit H_2O_2, sowie HS·S·SH, H_2S : S : S, scheint dem Vf. die Formel HS(S)·SH für H_2S_3 möglich zu sein, für welche der leichte Übergang von H_2S_3 in H_2S_2 beim Erhitzen ein Argument bildet. Der Vf. diskutiert die Frage, ob den beiden Körpern unter den gewöhnlichen Verhältnissen überhaupt eine feste Formel zugeschrieben werden kann. Beide Formeln für H_2S_2 I. u. II. dürfen als tautomer gelten:



II. S=S<H H ⇌ HS⋯SH I.,

ebenso die Formeln für H_2S_3 III., IV., V.:



IV. S=S=S<H H ⇌ V. S=SH—SH ⇌ III. HS—S—SH.

Es scheint ihm nicht ausgeschlossen, daß unter den gewöhnlichen Verhältnissen sich diese verschieden formulierten Körper nebeneinander oder ineinander übergehend vorfinden, daß aber unter anderen Verhältnissen diese Gleichgewichte sich nach der einen oder anderen Seite hin verschieben, so z. B. bei tiefer Temp., wo beide Körper beständig u. farblos sind, etwa zu den Kettenformeln HS·SH, HS·S·SH, bei hoher Temperatur, wo sich die Körper dunkler färben, nach der anderen Seite hin. Die Tatsache, daß den neuen Verbb. die Formeln H_2S_2, resp. H_2S_3 zukommen, ist eine Bestätigung der Voraussagung MENDELEJEWs (Grundlagen der Chemie S. 896—897), daß sich die Wasserstoffpolysulfide H_2S_n aus dem Schwefelwasserstoff ableiten durch Ersatz von H durch den ihm äquivalenten Rest SH, gerade wie aus CH_4 die Homologen desselben, C_nH_{2n+2}, entstehen, und daß diese Verbb. H_2S_n als die Homologen von H_2S erscheinen. Es unterscheidet sich in dieser Reihe das folgende Glied vom vorhergehenden um die Differenz S (entsprechend der Differenz CH_2 bei den Grenz-KW-stoffen). Das Hydrotrisulfid ist nicht der letzte Körper dieser Reihe H_2S_n. Da physikalisch in H_2S_3 gel. Schwefel auf Zusatz von Bzl. aus der Lsg. wieder ausfällt (vgl. S. 220), frisch bereitetes rohes Wasserstoffpersulfid in Bzl. jedoch klar l. ist, so ist in ihm der Schwefel größtenteils nicht physikalisch gelöst, sondern chemisch gebunden, und die Entstehung der Verbb. H_2S_2 u. H_2S_3 ist zum größten Teil auf einen Abbau höherer Wasserstoffpersulfide bei der Dest. zurückzuführen.

Nicht nur die S—H-Verbb. zeigen die konstante Differenz S in ihrer Zus., sondern auch eine ganze Anzahl anderer S-Verbb., von denen der Vf. einen Teil in einer Tabelle zusammenstellt. Er zieht daraus den Schluß, daß nun diese Differenz S mit Vorteil zu einer systematischen Einteilung der Schwefelverbb. herangezogen werden kann. Weiter legt er den Gedanken nahe, eine große Anzahl anorganischer u. organischer Schwefelverbb. auf ihren Charakter als Derivate von H_2S, H_2S_2, H_2S_3 etc. zu prüfen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1980—85. 13/6. [27/5. 11/5.*].) BLOCH.

Besson und **Rosset**, *Einwirkung von Ammoniak auf Chlorphosphorstickstoff*. Nach STOKES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 437; C. **95**. I. 821) bildet sich bei der Einwirkung von wss. NH_3 auf eine äth. Lsg. von Chlorphosphorstickstoff eine krystallinische, in W. l. Verb. von der Zus. $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$. Vff. haben die Einwirkung von NH_3 bei Abwesenheit von W. studiert und folgendes gefunden. Läßt man fl. NH_3 unter Kühlung mit fester CO_2 wochenlang auf den pulverisierten Chlorphosphorstickstoff einwirken, so erhält man eine Lsg. von NH_4Cl in fl. NH_3

Digitized by Google

und einen weißen, in W. sll. *Körper* von der Zus. PN_3H_4, der durch Austausch der Chloratome gegen Aminogruppen im Sinne der Gleichung:

$$PNCl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + PN(NH_2)_2$$

entstanden sein dürfte. Durch tagelanges Erhitzen im Vakuum auf 220° verliert die Verb. etwas NH_3 und kommt dann in ihrer Zus. dem Phospham von GERHARDT, PN_2H, sehr nahe. Leitet man trockenes NH_3-Gas in eine Lsg. von Chlorphosphorstickstoff in CCl_4 ein, so bildet sich ein weißer Nd., der beim Erschöpfen mit CCl_4 an diesen eine *Verb.* von der Zus. $P_3N_3Cl_3H_2 = P_3N_3Cl_3(NH_2)$, feine, prismatische Nadeln aus CCl_4, unl. in Ä., CS_2, wl. in sd. CCl_4, langsam l. in W. unter Zers., zerfällt beim Erhitzen vor dem Schmelzen, abgibt. Der durch CCl_4 erschöpfte Körper scheint aus einem Gemisch von NH_4Cl und $PN(NH_2)_2$ zu bestehen, so daß die Rk. im Sinne folgender Gleichung:

$$(PNCl_2)_3 + 6NH_3 = P_3N_3Cl_3(NH_2) + 2NH_4Cl + PN(NH_2)_2$$

verlaufen sein dürfte. Der in CCl_4 l. Körper, der sich vorzugsweise bei niedriger Temp. in Ggw. einer begrenzten NH_3-Menge bildet, ist demnach als Zwischenprod. aufzufassen, während die in CCl_4 unl. Substanz, welche in Ggw. von überschüssigem NH_3 entsteht, das Endprod. der Rk. vorstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1149—51. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. A. Klobbie u. **H. L. Visser**, *Über die Gegenwart von Kaliumperchlorat in Kaliumchlorat.* Auf elektrolytischem Wege dargestelltes Kaliumchlorat enthält häufig Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Dies Salz kann, wenn das Kaliumchlorat zur Herst. von Feuerwerkskörpern dienen soll, Selbstentzündung verursachen, und bei Anwendung von Kaliumchlorat für pharmaceutische Zwecke sind schädliche Wrkgg. etwa beigemengten Perchlorats gleichfalls nicht ausgeschlossen. Um festzustellen, ob $KClO_4$ in Kaliumchlorat enthalten ist, verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man eine Lsg. des zu untersuchenden Salzes auf einem Objektglas mit einer Spur $KMnO_4$ rot färbt und langsam eindampft; bei Ggw. von $KClO_4$ zeigen sich deutlich Mischkrystalle dieses Salzes mit $KMnO_4$. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 718—20. 13/6. Nijmegen.) HENLE.

F. Wirth, *Umwandlungskonzentrationen I.* 1. Allgemeiner Teil. *Umwandlung von Lanthanoxalat in Sulfat durch Schwefelsäure.* Vf. gibt zunächst eine allgemeine Theorie nach dem GIBBSschen Phasengesetz für das System (R^{II} ein zweiwertiges Metall): $R^{II}(COO)_2 + H_2SO_4 = R^{II}SO_4 + (COOH)_2$. Man kann zwei typische Fälle unterscheiden, je nachdem Oxalsäure als Bodenkörper oder nur in der Lsg. vorhanden ist.

Das System ohne Oxalsäure als Bodenkörper hat an einem beliebigen Punkte 2 Komponenten (Sulfat, bezw. Oxalat u. SO_3, bezw. C_2O_3), 2 Phasen (1 feste, 1 fl.), 3 Freiheiten (Temp., Konzentration von SO_3 u. von C_2O_3), bei der Umwandlung von Oxalat in Sulfat 3 Komponenten (Sulfat, Oxalat, SO_3, bezw. C_2O_3), drei Phasen (2 feste, 1 fl.), 2 Freiheiten (Temp. und SO_3-Konzentration, wenn die C_2O_3-Konzentration nicht festgelegt wird). Die Umwandlung läßt sich nur von einer Seite erreichen, indem man zu Oxalat Schwefelsäure von verschiedener Konzentration fügt. Isotherm betrachtet, sind mehrere auf einer Kurve liegende Umwandlungspunkte (je nach der Stärke der H_2SO_4) vorhanden. Die Kurve hat zwei Grenzwerte; bei dem einen (schwer direkt zu bestimmen) wird Oxalat gerade eben in Sulfat umgewandelt (Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in H_2SO_4 mit der Umwandlungskurve); der andere ist der Umwandlungspunkt von Oxalat in Sulfat bei Ggw. von fester Oxalsäure.

Digitized by Google

Das System mit Oxalsäure als Bodenkörper hat in einem beliebigen Punkte 3 Komponenten (Oxalat, bezw. Sulfat, SO_3 und C_2O_3), 3 Phasen (3 feste, 1 fl.), 2 Freiheiten (Temp., SO_3-Konzentration; zu einer SO_3-Konzentration gehört nur eine einzige C_2O_3-Konzentration), beim Umwandlungspunkt 3 Komponenten (Sulfat, bezw. Oxalat, H_2SO_4 u. $H_2C_2O_4$), 4 Phasen (3 feste, 1 fl.), 1 Freiheit (Temp.). Im Umwandlungspunkt schneiden sich die Umwandlungskurve, die Löslichkeitskurve von Oxalat in H_2SO_4 bei Ggw. von fester Oxalsäure, sowie die von Sulfat in H_2SO_4 bei Ggw. von Oxalsäure. Oxalsäure wird immer dann als Bodenkörper auftreten, wenn das Oxalat so ll. in H_2SO_4 ist, daß die Löslichkeitskurve von Oxalsäure in H_2SO_4 vor der Umwandlung überschritten wird. Der Umwandlungspunkt kann von beiden Seiten erreicht werden.

Löslichkeit von Oxalsäure bei 25° *in Wasser* auf 1000 g Fl. 1,134 g-Mol. (10,23 %, D. 1,047), *n. Schwefelsäure* 0,892 (D. 1,064), 4,85-n. H_2SO_4 0,432 (D. 1,157), 8,9-n. H_2SO_4 0,263 (D. 1,28). Die Löslichkeitsisotherme nimmt anfangs stark ab, verflacht sich aber bei höheren H_2SO_4-Konzentrationen.

Zur Best. der Umwandlung von *Lanthanoxalat* ($La_2O_3 \cdot 3C_2O_3 \cdot 7H_2O$; stark doppelbrechende, quadratische Krystalle), in *Lanthansulfat* (Enneahydrat; doppelbrechende, prismatische Nädelchen), durch H_2SO_4 bei 25° vervollständigte Vf. die bereits von HAUSER und WIRTH (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 389) gegebenen Löslichkeitsbestimmungen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Tabellen und Diagramme des Original verwiesen werden. Umwandlung bei Ggw. fester Oxalsäure bei 25°: g-Mol. auf 1000 g Fl. C_2O_3 0,31, SO_3 2,47, La_2O_3 0,0111 (D. 1,25); Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Oxalats in H_2SO_4 mit der Umwandlungskurve (interpoliert): C_2O_3 0,082, SO_3 1,9, La_2O_3 0,0264.

Da Lanthansulfat in der Glühhitze nur schwer SO_3 abgibt, empfiehlt sich zur Darst. des Oxyds, das Sulfat durch Zusatz von fester Oxalsäure zur Lsg. erst in Oxalat überzuführen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 213—27. 25/5. [27/3.] Charlottenburg. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Richard Amberg, *Notiz zur Darstellung von Elektrolyteisen.* Dem Vf. ist die Darst. von größeren Mengen von Elektrolyteisen sowohl aus Sulfat-, wie aus Chloridlsgg. gelungen. Das Bad wurde dauernd gerührt, die Anode von der übrigen Lsg. durch ein Diaphragma getrennt. Es ist leicht, auf diese Weise ein Eisen von 99,9 % zu erhalten. Die weitere Reinigung gelingt z. B. durch nochmaliges Auflösen des Elektrolyteisens als Anode und wiederholte Fällung an der Kathode. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 326—28. 12/6. [22/5.] Bodio [Tessin].) SACKUR.

B. Saklatwalla, *Eisen und Phosphor, die Konstitution ihrer Verbindungen.* Vf. schmolz in Magnesiatiegeln reines Fe und P zu einer Legierung mit 24,5 % P zusammen, legierte diese mit verschiedenen Mengen Fe und nahm von den so erhaltenen Proben (je 50 g) mittels LE CHATELIERschen Pyrometers u. photographischer Registriervorrichtung (nach KURNAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 841; Ztschr. f. anorg. Ch. 24. 184; C. 1904. II. 1017; 1905. I. 134) Abkühlungskurven auf. Nach dem daraus abgeleiteten Schmelzdiagramm u. mkr. Unters. bilden Fe u. P die Verbb. Fe_3P (F. etwas über 1100°) u. Fe_2P, ferner feste Lsgg. von 0—1,7 % P und von ca. 20,5 % P bis Fe_2P. Eutektikum (feste Lsg. 1,7 % P + Fe_3P) etwas oberhalb 1000° mit ca. 10,2 % P (die eutektische Linie sinkt von 8—6,7 % P allmählich bis auf 886°; nach Vf. ist dies der Existenz eines bestimmten anderen Phosphids oder einer Umwandlung im festen Zustand zuzuschreiben). Eutektikum (Fe_3P + Fe_2P) bei 960° mit ca. 16,2 % P. Nach der mkr. Unters. der Legierung mit 24,5 % P bildet Fe_2P noch ein Eutektikum, wahrscheinlich mit dem nächst höheren Phosphid.

Digitized by Google

Eisen, durch Reduktion von Oxyd erhalten, enthielt nicht unbeträchtliche (10% und mehr) Mengen Oxyd. Dagegen ließ sich nach dem patentierten Verf. von MERCK bei einer Stromdichte von 3—4 Ampère pro Quadratdezimeter aus einer gesättigten Lsg. von reinem $FeCl_2$ bei 75° unter ständigem Rühren vollständig metallisches, kompaktes Eisen herstellen (Elektroden technisch reines Fe; Kathode mit dünner Siegellackschicht durch Eintauchen in verd. alkoh. Lsg. von Siegellack überzogen); der H_2 wurde durch Erhitzen im Vakuum auf ca. 800° entfernt. Zum Schmelzen des reinen Fe (F. 1510°) im Vakuum bewährte sich ein mit Tantaldraht (0,5 mm) bewickelter elektrischer Widerstandsofen aus Magnesia, der in einen gewöhnlichen mit W. gekühlten Vakuumexsiccator gestellt war. Für die P-Legierungen wurde schließlich, da Eisenphosphid und P im Vakuum sublimieren, ein Kohlewiderstandsofen (Graphittiegel, mit Kryptol umgeben; Strom für 1600° ca. 64 Volt und 100 Ampère) benutzt, der sich in einem mit Kieselgur und N_2 angefüllten Eisenblechbehälter befand. — Aluminothermisch aus Eisenphosphat hergestelltes *Phosphid* enthielt beträchtliche Mengen Al. — Das Schutzrohr (8—10 mm Durchmesser) des Thermoelements bestand aus einem (inneren) Quarzrohr und einem (äußeren) Magnesiarohr; der Zwischenraum zwischen beiden war mit Fe-Pulver ausgefüllt, um die Wärmeleitung zu verbessern, die P-Dämpfe von dem Thermoelement fernzuhalten und das Zusammenschmelzen der Magnesia mit dem Quarz zu verhindern.

Die Härte der Legierungen (Härte von Fe ca. 3,5) blieb von 1,4—10,2% P konstant 5—5,5, stieg dann, um von 9,93—15,2% P konstant 6 zu bleiben, stieg weiter zum Maximum 6,5 bei 16,10% P, um dann zu fallen. (Metallurgie 5. 331 bis 336. 8/6. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Jules Jacobsen, *Einwirkung von Silbernitrat auf Chlorgoldsäure und Darstellung von Knallgold.* Versetzt man eine Lsg. von Chlorgoldsäure mit $AgNO_3$, so erhält man einen hellbraunen Nd. von der Zus. $Au(OH)_3 \cdot 4AgCl$, der bei der Behandlung mit NH_3 an dieses das AgCl abgibt und in einen gelben, flockigen Nd. von *Knallgold*, $Au(OH)_2NH_2$ oder $(AuN \cdot 2H_2O) + H_2O$, übergeht. Dieses *Auriamin* explodiert in trockenem Zustande heftig in der Richtung von oben nach unten bei der Berührung mit einer Messerspitze. In feuchtem Zustande ist der Körper beständiger. Wird dieses Auriamin mit Kalilauge gekocht, so entweicht nur die Hälfte des N als NH_3, und es hinterbleibt ein schwarzbraunes *Diauriamin* von der Zus. $(OH)_2Au \cdot NH \cdot Au(OH)_2$, welches noch heftiger explodiert als das Auriamin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1213—14. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Bose, *Über die Gleichgewichte zwischen Metallen und Metallsalzlösungen.* Der Vf. hat früher mit Hilfe eines Zirkulationsapp. nachgewiesen, daß sich Silber und Gold mit ihren konz. Salzlsgg. zu Argento-, bezw. Aurolsgg. umsetzen (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 477; **14**. 85; C. **1907**. II. 781; **1908**. I. 1033). Auf gleiche Weise wurde nunmehr gefunden, daß auch *Platin* sich mit h. Lsgg. von Platinsalzen zu einem Gleichgewicht umsetzt nach dem Schema $Pt + Pt^{\cdots\cdot} = 2Pt^{\cdot\cdot}$. Allerdings gelang die Abscheidung von metallischem Pt in den kälteren Teilen des App. erst nach einigen Wochen. Da Silber mit geschmolzenen Silbersalzen nicht merklich reagiert, so scheint das W. bei der Einstellung des Gleichgewichts Anteil zu nehmen. DENHAM hat kürzlich gefunden (Journ. Chem. Soc. London **93**. 434. 838; C. **1908**. I. 2136), daß auch die Metalle Blei, Cadmium, Thallium und Wismut ähnliche Rkk. mit den Ionen ihrer gewöhnlichen Wertigkeitsstufe eingehen können. Die Fähigkeit, minderwertige Ionen zu bilden, ist also über alle Gruppen des periodischen Systems verteilt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 314—16. 5/6. [22/5.] Danzig-Langfuhr. Physik.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Digitized by Google

E. H. Archibald, W. G. Wilcox u. B. G. Buckley, *Über die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids.* Vff. haben die Löslichkeit von Kaliumplatinchlorid in W., in Gemischen von W. und verschiedenen Alkoholen und in Lsgg. von KCl und NaCl genau bestimmt. Bei der Darst. des Salzes wurde besonders für vollkommene Entfernung von Iridium und die Abwesenheit jeder Spur HNO_3 Sorge getragen. In Lsgg., die über 30% A. enthalten, kann der Gehalt an K_2PtCl_6 nicht durch Eindampfen der Lsg. ermittelt werden, weil das Chloroplatinat reduziert wird. Es wurde deshalb die folgende *colorimetrische Methode* angewandt:

Als Vergleichslsg. wurde eine Lsg. von K_2PtCl_6 in reinem W. dargestellt, die 7 g des Salzes im Liter enthielt. Die zu prüfende Lsg. wurde in ein 100 ccm-Nesslerrohr gebracht und bis zur Marke destilliert. In einem zweiten Rohr wurde dann aus der Vergleichslsg. eine Lsg. von gleicher Farbstärke hergestellt. Das Volumen der zur Erzeugung der Färbung notwendigen Vergleichslsg. multipliziert mit der Menge K_2PtCl_6 in der Volumeneinheit gibt die Menge Salz in der zu prüfenden Lsg. Es ist darauf zu achten, daß die Versuchsbedingungen bei beiden Lsgg. immer die gleichen sind, besonders müssen die Lsgg. immer die gleichen Mengen A. oder KCl enthalten. Mit Hilfe dieser Methode konnten 0,0005 g K_2PtCl_6 in 100 ccm W. oder 1 Tl. Salz in 200000 Tln. W. nachgewiesen werden. Sie kann für jedes das Anion $PtCl_6$ enthaltende Salz verwendet werden, sofern die Farbe des Kathions nicht störend wirkt.

Tabelle I. enthält die Mengen K_2PtCl_6, die in 100 g Wasser l. sind. Alle Gewichte sind auf das Vakuum reduziert, die D. von K_2PtCl_6 wurde zu 3,54 angenommen.

Tabelle I.

t	K_2PtCl_6 g	t	K_2PtCl_6 g	t	K_2PtCl_6 g
2°	0,4812	35°	1,132	68°	2,913
16°	0,6718	48°	1,745	78°	3,589
25°	0,8641	59°	2,396	92°	4,484

Die von den Vff. ermittelten Werte für die Löslichkeit von K_2PtCl_6 in W. sind besonders bei den tieferen Tempp. beträchtlich niedriger, als von früheren Autoren angegeben worden ist. Dies ist wahrscheinlich auf die Ggw. von Ir und HNO_3 in dem von den früheren Autoren benutzten Salze zurückzuführen.

Die *Löslichkeit von K_2PtCl_6 in Methyl- und in Äthylalkohol* verschiedener Konzentrationen bei 20° ergibt sich aus der folgenden Tabelle II.:

Stärke des Alkohols %	Methylalkohol 100 g Lsg. enthalten K_2PtCl_6. g	Äthylalkohol 100 g Lsg. enthalten K_2PtCl_6. g	Stärke des Alkohols %	Methylalkohol 100 g Lsg. enthalten K_2PtCl_6. g	Äthylalkohol 100 g Lsg. enthalten K_2PtCl_6. g
0,00	0,7742	0,7742	50,0	0,0625	0,0491
5,00	0,535	0,491	60,0	0,0325	0,0265
10,00	0,412	0,372	70,0	0,0182	0,0128
20,00	0,2642	0,218	80,0	0,0124	0,0085
30,00	0,1831	0,134	90,0	0,0038	0,0025
40,00	0,1165	0,076	100,0	0,0027	0,0009

100 g einer Lsg. in 8,2%ig. wss. Isobutylalkohol enthalten bei 20° 0,625 g K_2PtCl_6, eine entsprechende Lsg. in gesättigtem, wss. Isobutylalkohol 0,318 g. Die Löslichkeit des Salzes in Alkohol-Wassergemischen nimmt demnach gleichmäßig mit steigendem Alkoholgehalte ab. K_2PtCl_6 ist bedeutend leichter l. in Methyl-,

Digitized by Google

als in Äthylalkohol. Daraus ergibt sich, daß bei Anwendung von Äthylalkohol eine vollständigere Fällung erzielt wird, als bei Anwendung von Methylalkohol. Zu beachten ist auch der große Unterschied der Löslichkeit in 90%ig. u. in absol. Äthylalkohol. 100 ccm absol. Äthylalkohol lösen bei 20° 0,0007 g des Salzes.

Die *Löslichkeit von K_2PtCl_6 in Kaliumchloridlsgg.* verringert sich mit steigender KCl-Konzentration, bis eine Konzentration von 1 Grammolekül pro Liter erreicht ist. 100 g einer K_2PtCl_6-Lsg. in KCl-Lsg. der genannten Konzentration enthalten bei 20° 0,0046 g K_2PtCl_6. Eine weitere Steigerung der KCl-Konzentration hat praktisch keinen Einfluß auf die Löslichkeit von K_2PtCl_6.

Die Löslichkeit des Chloroplatinats in *Natriumchloridlsgg.* steigt schnell, bis eine NaCl-Konzentration von 0,05 Grammolekülen pro Liter erreicht ist. 100 g einer solchen Lsg. enthalten 0,758 g K_2PtCl_6 bei 16°. Bei weiterem Ansteigen der NaCl-Konzentration steigt die Löslichkeit des K_2PtCl_6 nur langsam, und zwar nahezu proportional. 100 g Lsg. enthalten bei Ggw. von 2 Grammolekülen NaCl im Liter 0,834 g K_2PtCl_6. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 747—60. Mai. Syracuse N. Y. Chem. Lab. of the Univ.) ALEXANDER.

Organische Chemie.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratationen organischer Verbindungen.* (Vgl. C. **1908**. I. 1140.) Am geeignetsten als Katalysator ist gefällte und unterhalb Rotglut entwässerte *Tonerde*. *Äther* wird beim Überleiten über derartig präparierte Tonerde bei etwa 300° glatt in *Äthylen* und W. zerlegt. *Essigsäure* liefert bei 350° im Sinne der Gleichung: $2CH_3COOH = H_2O + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ *Aceton* und Kohlensäure neben geringen Mengen von CO, Äthylen und Phoron, die durch Zers. des Acetons entstehen. *Propionsäure* bildet in analoger Weise CO_2 und *Diäthylketon*. *Essigester* zers. sich bei 350° gemäß der Gleichung:

$$2\,CH_3 \cdot COOC_2H_5 = H_2O + 2C_2H_4 + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3,$$

Oxalester bei 360° im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5OOC \cdot COOC_2H_5 = H_2O + CO_2 + CO + 2C_2H_4.$$

Die Tonerde vermag nicht nur den Verbb. W., sondern auch 1 Mol. Halogenwasserstoff zu entziehen. So erhält man bei 250° aus *Isobutylchlorid* HCl und *Isobutylen*, aus *Propylchlorid* HCl und *Propylen*, aus *Äthylenchlorid* bei 350° HCl und *Chloräthylen*. — Tritt die katalytische Wrkg. der Tonerde bereits unterhalb des Kp. der betreffenden Verb. ein, so kann letztere einfach mit der Tonerde gemischt und das Gemisch in einem Kolben direkt erhitzt werden. So liefert *Glycerin* bei gelindem Erhitzen einen regelmäßigen Strom von *Acrolein* und einen Rückstand von Polyglycerinen. *Oxalsäure* zerfällt auf diese Weise glatt in CO, CO_2 und W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1211—13. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster, **Hans Eduard Fierz** und **Walter Philip Joshua**, *Die Triazogruppe.* Teil III. *Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London **93**. 669; C. **1908**. I. 2019.) *1,2-Bistriazoäthan*, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$, aus Äthylendichlorid und Natriumazid, ist eine farblose Fl., $Kp._9$ 53°, $D.^{19}_{19}$ 1,178, die dem Chlf. ähnlich riecht, u. deren Dampf explosiv ist. Zinnchlorür spaltet $^2/_3$ des Stickstoffs unter B. von Äthylendiamin ab; alkoh. Alkali macht keinen Stickstoff frei, sondern spaltet langsam Stickstoffwasserstoffsäure ab. — *Verb.* $C_{14}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot NHC_6H_5$ (?) entsteht bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 1,2-Bistriazoäthan, braune

Digitized by Google

Tafeln aus Lg., F. 128° (unter lebhafter Gasentw.); verd. Mineralsäuren spalten $^2/_3$ des N ab unter B. von Anilin. — *Bistriazoessigester*, $CH(N_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus Dichloressigester und Natriumazid, farblose Fl., Kp.$_2$ 70—72°, D.$^{18}_{18}$. 1,222, sehr explosiv; konz. H_2SO_4 ruft explosionsartige N-Entw. hervor; alkoh. NH_3 spaltet Stickstoffwasserstoffsäure ab, so daß das Amid nicht erhalten werden konnte. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 102. 29/4.) FRANZ.

James Charles Philip, *Refraktion und Dispersion von Triazoverbindungen.* Für eine Reihe von Triazoverbb., die hauptsächlich von FORSTER und FIERZ (vgl. vorst. Ref.) dargestellt wurden, wurden Refraktion und Dispersion bestimmt, um hieraus die entsprechenden optischen Äquivalente für die N_3-Gruppe zu berechnen. Bei 24,9° wurden folgende Werte erhalten:

	D.	n_D	Mol.-Refr. $_D$	Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$
Triazoessigsäureäthylester	1,1191	1,43487	30,07	0,856
α-Triazopropionsäureäthylester . .	1,0583	1,42857	34,80	0,977
β-Triazopropionsäureäthylester . .	1,0798	1,43833	34,79	0,984
Bistriazoessigsäureäthylester . . .	1,2204	1,46400	38,42	1,242
Triazoäthylalkohol	1,1435	1,45778	20,75	0,626
Bistriazoäthan	1,1699	1,47976	27,18	0,942
Benzylazoimid	1,0655	1,53414	38,82	1,701
Triazoameisensäureäthylester. . .	1,1082	1,41623	26,05	0,826
Phenylazoimid	1,0871	1,5588	35,33	—
α-Naphthylazoimid	1,1713	1,65501	52,95	—

Aus diesen Zahlen lassen sich nun, abgesehen vom Triazoameisensäureester, Phenylazoimid und α-Naphthylazoimid gut übereinstimmende Werte für das Inkrement der Refraktion (8,91) u. Dispersion (0,36), veranlaßt durch die N_3-Gruppe, berechnen, die fast genau mit den Werten des Bromatoms zusammenfallen. Andererseits sind aber die optischen Konstanten der eben erwähnten, eine Ausnahmestellung einnehmenden Triazoverbb., in denen die N_3-Gruppe Doppelbindungen benachbart ist, höher als die der entsprechenden Bromderivate, so daß sich also die N_3-Gruppe optisch wie ein ungesättigter Komplex verhält. Die höheren Werte liegen für die aromatischen Derivate zwischen 10,19—10,56, der Wert für den Triazoameisensäureester ist 9,32 für Refraktion und 0,43 für Dispersion. Der Vergleich mit dem Diazoessigester ergibt, daß das Refraktionsäquivalent der N_2-Gruppe (8,43) nur wenig kleiner ist, als das der N_3-Gruppe, das Dispersionsäquivalent von N_2: aber mehr als doppelt so groß als das von N_3 ist, woraus zu schließen ist, daß die N_3-Gruppe relativ wenig ungesättigt ist, was unter allen vorgeschlagenen Konstitutionsformeln für N_3· am besten durch die gewöhnliche Formel $\cdot N{<}^{N}_{\underset{\|}{N}}$ zum Ausdruck gebracht wird. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 114. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 918—25. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

James Charles Philip, *Die Dissoziationskonstanten von Triazoessigsäure und α-Triazopropionsäure* (vergl. vorst. Ref.). Die nach KOHLRAUSCH bestimmte Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Triazoessigsäure und α-Triazopropionsäure vermindert sich zwar ein wenig mit zunehmender Verdünnung, ist aber genügend konstant, um die relative Stärke der beiden SS. erkennen zu lassen. Bei 25° ist für *Triazoessigsäure K.* = 0,00090—0,00100, für *α-Triazopropionsäure K.* = ca. 0,00086. Der Stärke nach steht die Triazoessigsäure zwischen Monobrom- u. Monojodessigsäure.

Digitized by Google

(Proceedings Chem. Soc. **24**. 114—15. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 925 bis 927. Mai. London. Royal College of Science.) FRANZ.

C. Paal und **Leo Van Gember**, *Über sekundäre Aminoacetale.* Durch die Mitteilung von RÜGHEIMER und SCHÖN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 7; C. **1908**. I. 631) veranlaßt, berichten Vff. über ihre, bis jetzt nur in der Dissertation von VAN GEMBER beschriebenen Verss. zur Darstellung sekundärer Alkylaminoacetale. Erhalten wurden diese sekundären Aminoacetale durch Einw. primärer Alkylamine auf Monochloracetal:

$$2R\cdot NH_2 + CH_2Cl\cdot CH(OC_2H_5)_2 = R\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 + R\cdot NH_2\cdot HCl.$$

Die Rk. geht jedoch nicht quantitativ vor sich, da neben unverändertem Ausgangsmaterial auch tertiäre Basen entstehen. Die freien Alkylaminoacetale sind in W. mäßig l., unangenehm riechende, basische Öle. — *n.-Propylaminoacetal*, $C_9H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, durch sechsstündiges Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 120—130°, Kp. 185—192°. $C_9H_{21}O_2N\cdot HCl$, weiße, hygroskopische Nadeln aus A. + Ä., F. 103—105°. $C_9H_{21}O_2N\cdot C_2H_2O_4$, weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 175°. *Nitrosamin*, $C_9H_{20}O_3N_2$, gelbes, dickflüssiges Öl. *Phenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{26}O_2N_2S$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 44—47°, ll. in A., Ä., Eg. und Bzl. — *Allylaminoacetal*, $C_9H_{19}O_2N$, Öl, Kp. 194—197°. $C_9H_{19}O_2N\cdot HCl$, farblose Nadeln aus A. + Ä., F. 110—112°, ll. in W. und A. $C_9H_{19}O_2N\cdot C_2H_2O_4$, weiße Blättchen aus A. + Ä., F. 175°. *Nitrosamin*, $C_9H_{18}O_3N_2$, dickflüssiges, bräunlichgelbes Öl. *Phenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{24}O_2N_2S$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 81—82°, ll. in A., Ä. und Bzl. *Benzoylderivat*, $C_{16}H_{23}O_3N$, dickflüssiges, gelbliches Öl, unl. in W. und verd. SS. *Phenylharnstoff*, $C_{16}H_{24}O_3N_2$, gelbe, schwer bewegliche Fl., unl. in W. und verd. SS., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

n.-Butylaminoacetal, $C_{10}H_{23}O_2N$, farblose, leicht bewegliche Fl. von widerlichem, an ranzige Butter erinnerndem Geruch, Kp. 207—210°. $C_{10}H_{23}O_2N\cdot C_2H_2O_4$, Blättchen aus A. + Ä., bräunen sich bei 184° und schm. bei 190°. *Nitrosamin*, $C_{10}H_{22}O_3N_2$, bräunliches, dickes Öl. *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{27}O_3N_2$, gelbliche, sirupöse Fl., unl. in W. und verd. SS. *Phenylharnstoff*, $C_{17}H_{28}O_3N_2$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 50—52°. *Phenylthioharnstoff*, $C_{17}H_{28}O_2N_2S$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 51 bis 54°. — *i-Amylaminoacetal*, $C_{11}H_{25}O_2N$, Öl, Kp. 215—220°. $C_{11}H_{25}O_2N\cdot HCl$, farblose Blättchen aus A. + Ä., F. 33°, all. in W. und A. $C_{11}H_{25}O_2N\cdot C_2H_2O_4$, Blättchen aus A. + Ä., F. 204°. *Nitrosamin*, gelbliches, in W. unl. Öl. *Benzoylderivat*, $C_{18}H_{29}O_3N$, fast farbloses, dickes Öl. *Phenylthioharnstoff*, $C_{18}H_{30}O_2N_2S$, Nadeln aus verd. A., F. 38—42°, ll. in A., Ä., Bzl. (Arch. der Pharm. **246**. 306—14. 6/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frances Chick und **Norman Thomas Mortimer Wilsmore**, *Acetylketen: ein Polymeres des Ketens.* Aus der bei der Selbstkondensation von Keten entstehenden braunen Fl. (WILSMORE, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1938; C. **1908**. I. 348) läßt sich durch Fraktionieren *Acetylketen*, $C_4H_4O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CO$ oder $CH_2:C(OH)\cdot CH:CO$, F. —7 bis —6°, $Kp._{760}$ 126—127° (unter geringer Zers.), $D.^{18}$ 1,0939, Mol.-Refr. 20,075, isolieren. Es löst sich langsam in W. zu einer stark sauren Lsg., die durch $FeCl_3$ violett gefärbt wird und beim Kochen CO_2 und Aceton liefert; beim Kochen mit Alkalien entstehen Acetate; Anilin erzeugt Acetoacetanilid, F. 84°; mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht das *Phenylhydrazonphenylhydrazid*, $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, farblose Tafeln aus A., F. 152—153°. Zum Unterschied von Keten reagiert die polymere Verb. nicht mit Alkoholen oder Phenolen; hiernach sollte ihr eine vom Keten verschiedene Konstitution zukommen, doch sprechen außer den angeführten Rkk. auch die optischen

Digitized by Google

Eigenschaften für die Formulierung als Acetylketen und gegen eine vielleicht noch in Betracht zu ziehende Auffassung als Tetramethylenderivat. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 100. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 946—50. Mai. London. Univ.) FRANZ.

Andrew Norman Meldrum und **William Ernest Stephen Turner**, *Die Molekularassoziation von Amiden in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Kurzes Referat über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc.: C. **1907**. II. 1400.) Vff. haben die Mol.-Geww. von elf *Säureamiden* (Benzamid, Salicylamid, Acetanilid, Benzanilid, Acetamid, Monochloracetamid, Dichloracetamid, Trichloracetamid, Trichlormilchsäureamid, Harnstoff, Malonamid) in sechs Lösungsmitteln (Bzl., Ä., Chlf., Aceton, A., W.), soweit die Löslichkeitsverhältnisse dies zuließen, im LUMSDEN-WALKERschen App. bestimmt, wobei für die Höhe der Flüssigkeitssäule im Siedegefäß eine Temperaturkorrektur angebracht wurde. Nach den erhaltenen Resultaten ist in Bzl. von 8 Amiden vielleicht nur Benzanilid nicht assoziiert, in Ä. von 5 Amiden nur *Salicylamid* (swl. in Ä.), in Chlf. sind von 9 Amiden nur Salicylamid und Benzanilid nicht assoziiert; dagegen ist in Aceton nur Acetamid assoziiert; in A. zeigen Harnstoff und Malonamid Anzeichen von Assoziation; schließlich sind in W. Acetamid, Monochloracetamid, Harnstoff, Malonamid unassoziiert, Benzamid, Salicylamid, Acetanilid, Dichloracetamid assoziiert, während Trichlormilchsäureamid zweifelhaft ist. Abgesehen vom W., befinden sich diese Resultate in guter Übereinstimmung mit der Theorie von NERNST-THOMSON, nach welcher der kleineren *Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels die größere Assoziation der gelösten Substanz entspricht.* Daß in W. vier Amide assoziiert sind, die in A. nicht assoziiert sind, steht im Widerspruch zu dieser Theorie; es liegt hier vielleicht ein besonderer Grund zur Assoziation vor, wobei man an die Doppelverbb. von Säureamiden mit Chlorwasserstoff oder Alkalihalogeniden (TITHERLEY, Journ. Chem. Soc. London **79**. 413; C. **1901**. I. 775) denken könnte. Die Neigung der Amide zur Assoziation kann nicht als Beweis für ihre Natur als Hydroxylverbb. angesehen werden. Denn während man *Benzamid* aus chemischen Gründen als $C_6H_5 \cdot C(OH) : NH$ und *Acetamid* als $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ formuliert, besitzt in Chlf. unter analogen Verhältnissen letzteres einen größeren Assoziationskoeffizienten (Mol.-Gew. in Lsg./Mol.-Gew. = 1,27) als Benzamid (1,16), während Benzamid den höheren Koeffizienten haben müßte, falls die Hydroxylgruppe Ursache der Assoziation wäre. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 98—99. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 876—91. Mai. Univ. of Sheffield. Chem. Departm.) FRANZ.

Thomas Stewart Patterson und **David Paterson Mc Donald**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation optisch-aktiver Verbindungen.* Teil XII. *Weinsäureäthylester in aromatischen Halogenderivaten.* (Teil XI: Journ. Chem. Soc. London **93**. 355; C. **1908**. I. 1679.) Die Konzentration-Rotationskurven des Weinsäureäthylesters in Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol besitzen ähnliche Form; in diesen Solvenzien scheint ein umgekehrtes Verhältnis zwischen Rotation und mol. Lösungsvolumen zu bestehen. Die entsprechende Kurve für α-Bromnaphthalin steht zwischen denen des Brombenzols und Naphthalins, während die des Bzl. u. Naphthalins sich wesentlich unterscheiden. In ähnlicher Weise wie früher wurde der Einfluß der Temp. auf die Rotation einer verd. Lsg. von Weinsäureäthylester in α-Bromnaphthalin untersucht: die mit der Verdünnung stark zunehmende Rotation wird durch steigende Temp. wieder vermindert; durch dieses Zusammenwirken entgegengesetzter Einflüsse wird für $p = 2$ bei 94° ein Maximum erreicht. Für die angewandten Lösungsmittel wurden folgende Daten bestimmt: *Chlorbenzol*: Kp.$_{30}$ 44,8°, D.^{17,05} 1,10974; *Brombenzol*: Kp.$_{16}$ 43°, D.^{14,8} 1,50188; *Jodbenzol*: Kp.$_{15}$ 69°, D.^{19,5} 1,83257; *α-Bromnaphthalin*: K.$_{16}$ 139°, D.^{18,55} 1,49225. Wegen der optischen Werte und der

Digitized by Google

Angaben über das Lösungsvolumen muß auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 125. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 936—45. Mai. Glasgow. Univ.) FRANZ.

J. E. Gerock, *Einige chemische Bemerkungen über die Citroverbindungen des Eisens.* (Vgl. STEVENS, Pharmaceut. Review **25**. 299 und nachfolgendes Ref.) Vf. nimmt bei diesen Verbb. das Vorhandensein eines metallorganischen Säureradikals an u. beschreibt den Verlauf ihrer Bildungsweise folgendermaßen: Das Ferrojodid nimmt noch ein J auf und verhält sich wie Ferrijodid, beim Hinzufügen von citronensaurem K verbindet sich das K mit dem J zu KJ, während das Fe in die OH-Gruppe eintritt nach folgender Gleichung:

$$Fe'''J_3 + 3C_3H_4OH(COOK)_3 = 3KJ + Fe'''(O \cdot C_3H_4)_3 \cdot (COOH)_3 \cdot (COOK)_3.$$

(Pharmaceut. Review **26**. 129—31. Mai 1908. [Novbr. 1907.] Straßburg-Neudorf.) HEIDUSCHKA.

A. B. Stevens, *Citroverbindungen des Eisens.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. hält die von GEROCK aufgestellte Theorie für wahrscheinlich, doch ist der für ein Atom Fe erforderliche Betrag von Citrat halb so groß, als er in der GEROCKschen Formel angegeben ist und durch den Ersatz des H in den 3 Carboxylgruppen durch Fe entsteht demnach $Fe(C_3H_4O)_3 \cdot (COO)_3Fe \cdot (COOK)_3$. (Pharmaceut. Review **26**. 131. Mai.) HEIDUSCHKA.

A. Ssaposhnikow, *Zur Frage über den Einfluß der Schwefelsäure bei der Nitrierung, speziell von Cellulose.* Die Ausführungen von KULLGREN (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 146; C. **1908**. I. 2024) enthalten, besonders bezüglich der Existenz und Rolle der *Salpetersäurehydrate* in Nitriergemischen, gegenüber den früheren Arbeiten des Vfs. keine neuen Gesichtspunkte. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 201. 1/6. Petersburg.) HÖHN.

Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffverbindungen des Schwefelkohlenstoffs. XII. Thiosulfocarbamate der Metalle.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 302; **1908**. II. 42.) Nachzutragen ist folgendes. Die am N nicht substituierten Thiosulfocarbamate lassen sich durch Umsetzung des aus CS_2 und NH_3 in alkoh. Lsg. entstehenden Ammoniumsalzes $NH_2 \cdot CS \cdot SNH_4$ darstellen. Die mono- und dialkylierten Alkali- und Erdalkalisalze werden erhalten, indem man die Lsg. aus der äquimolekularen Menge eines primären oder sekundären Amins und CS_2 mit 1 Mol. Alkali oder $^1/_2$ Mol. Erdalkali im Vakuum über H_2SO_4 eindunstet. — Die nach WILL (LIEBIGs Ann. **92**. 59) aus den *Sulfocarbiminen* und den neutralen Sulfiden entstehenden Dimetallsalze sind nichts anderes als *Iminodithiocarbonate:* $C_3H_5N:C:S + SK_2 = C_3H_5N:C(SK)_2$. — Die mono- und dialkylierten Alkalisalze können bei der Darst. der *Thiuramdisulfide,* der mono- und dialkylierten *Thiosulfocarbaminsäure-* und *Iminodithiocarbonsäureester* die Aminsalze ersetzen, wobei mindestens die Hälfte an Amin gespart wird.

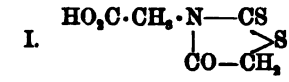
Alkali- und Erdalkalisalze: $C_2H_7NH \cdot CS_2 \cdot Na \cdot 4H_2O$, farblose, an der Luft verwitternde Blättchen, ll. in W. und A., verlieren ihr W. im Trockenschrank ohne merkliche Zers. — $i\text{-}C_4H_9NH \cdot CS_2 \cdot Na \cdot 4H_2O$, farblose, viereckige Blättchen. — $(i\text{-}C_4H_9NH \cdot CS_2)_2Ba \cdot 2H_2O$, Nadeln aus A., sll. in W. und A. — $C_6H_5NH \cdot CS_2 \cdot Na \cdot 3H_2O$, farblose, große Krystalle, die nicht ohne tiefgehende Zers. entwässert werden können. — $(CH_3)_2N \cdot CS_2 \cdot Na \cdot 2{,}5H_2O$, große, klinorhombische Krystalle, häufig in Form hexagonaler Blättchen, verwittern leicht, halten bei 115° $^1/_2$ Mol. W. fest, welches sie bei 130° verlieren. — $(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2 \cdot Na \cdot 4H_2O$, sich fettig anfühlende Krystalle.

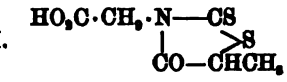
Digitized by Google

Kobaltisalze: $(NH_2CS_2)_3Co + 2C_2H_6O$, dunkelgrüne, fast schwarze, an der Luft rasch verwitternde Krystalle aus Aceton, kleine, glänzende, schwarze Krystalle ohne Krystallaceton aus wss. Aceton, sll. in Aceton, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. — $(C_6H_5NH \cdot CS_2)_3Co$, dunkelgrüne Krystalle aus A. + Ä. — $[(CH_3)_2N \cdot CS_2]_3Co + 2CHCl_3$, große, schiefe, schwarze, verwitternde Prismen aus Chlf., dunkelgrüne Nadeln ohne Krystallchloroform aus Chlf. + A., wl. in Bzl. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_3Co$, schwarze, in ein grünes Pulver zerfallende Krystalle aus Chlf.

Verschiedene Salze: $(NH_2 \cdot CS_2)_2Ni$, grüne Nadeln, wl. in den organischen Lösungsmitteln. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_2Ni$, prächtige, schwarze Krystalle aus Ä., welche sich sehr leicht verflüchtigen. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_3Fe$, schwarze, rautenförmige Prismen aus Ä. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_2Cu$, große, schwarze Krystalle aus Chlf., verflüchtigen sich sehr leicht, wobei die Flamme prächtig grün gefärbt wird. — $C_3H_7NH \cdot CS_2 \cdot Cu$, orangegelbe Krystalle, wl. in den organischen Lösungsmitteln. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_2Zn$, weiße, flache Parallelogramme, l. in A. — $[(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2]_2Pb$, blaßgelbliche Nadeln aus Ä., l. in sd. A. — $(i\text{-}C_4H_9)_2N \cdot CS_2 \cdot Ag$, hellgelbes Pulver. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 643—52. 5/6.) DÜSTERBEHN.

H. Körner, *Über einige Derivate der Dithiocarbaminoessigsäure.* Der Vf. ließ auf Anregung von J. H. LOVÉN *Schwefelkohlenstoff auf Aminosäuren* einwirken. Die von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 439; C. **1901**. I. 679) dargestellte Verb. $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH, NH_2CH_2 \cdot CO_2H$ scheint die einzige, bisher dargestellte Verb. der *Dithiocarbaminoessigsäure* (*Dithiocarbaminoäthansäure, Glykokoll-N-dithiocarbonsäure*), $HO_2CCH_2NH \cdot CS_2H$, zu sein. Die freie S. ist nicht beständig und zerfällt unter Abspaltung von CS_2. Ihr K-Salz, $KO_2CCH_2NH \cdot CS_2K$, läßt sich darstellen aus 22,3 g salzsaurem Glykokoll, gel. in 20 ccm W., 35 g KOH in 30 ccm W., Kühlung mit k. W. und Schütteln mit 15,2 g CS_2, bis letzterer größtenteils gelöst ist. In dem Salz läßt sich das an S gebundene K-Atom gegen Alkoholradikale und Säurereste vom Typus CH_3CO_2K austauschen. Die so entstehenden ein- oder zweibasischen SS. sind gut krystallisierende und beständige Substanzen. Z. B. entsteht mit Äthylbromid *Äthyldithiocarbaminoessigsäure* (*Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylester*), $C_5H_9O_2NS_2 = HO_2CCH_2NH \cdot CS_2C_2H_5$; weiße, flache Prismen (aus W.), F. 123—124°, ll. in A. und Ä., l. in W. von 25° zu $^{0,0316}/_{1}$-n. Ihr *O-Äthylester* (*Dithiocarbaminoäthansäure-O,S-diäthylester*), $C_7H_{13}O_2NS_2$, bildet weiße, lange Nadeln (aus A.); F. 72°; sll. in A. — *O-Methylester*, $C_6H_{11}O_2NS_2$, F. 75°, noch löslicher in Alkohol als der Äthylester. — Weiter stellte der Vf. dar die Säuren $HO_2CCH_2NH \cdot CS_2CH_3$, $HO_2CCH_2NH \cdot CS_2C_3H_7$ u. $HO_2CCH_2NH \cdot CS_2C_4H_9$. — *Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylsäure*, $C_5H_7O_4NS_2 = HO_2CCH_2NH \cdot CS \cdot SCH_2CO_2H$. Das K-Salz entsteht aus $KO_2CCH_2NH \cdot CS_2K$ u. monochloressigs. Kalium; weiße, etwas gelb gefärbte Prismen (aus W.), zers. sich bei ca. 80°, ist bei ca. 120° vollständig geschm.; ll. in Ä. u. A.; verhält sich bei schnellem Titrieren fast wie einbasisch; ist in der äth. Lsg. polymerisiert; l. in W. von 25° zu ca. $^{0,05}/_{1}$-n.; gibt bei etwa 100° oder bei längerem Stehen über konz. H_2SO_4 oder bei der Krystallisation aus absol. A. 1 Mol. W. ab und geht in *Rhodaninessigsäure* (*μ,β-Thioketothiazolidinessigsäure*), $C_5H_5O_3NS_2$ (I.), über; diese entsteht auch beim Umkrystallisieren des Rohprod. aus

I. 

II. 

$KO_2CCH_2NH \cdot CS_2K$ u. $ClCH_2CO_2C_2H_5$ aus A.; gelbe Nadeln, F. 148°, ll. in Ä. und A., verhält sich beim Titrieren wie die vorige S.; geht beim Lösen in h. W. in die Dithiocarbaminoäthansäure-S-äthylsäure zurück. — Der *Äthylester*, $C_7H_{11}O_2NS_2$, entsteht beim Einleiten von HCl in die Lsg. der freien S. oder auch der Säure

Digitized by Google

$HO_2CCH_2NH \cdot CS \cdot SCH_2CO_2H$ in A.; gelbe Nadeln (aus A.), F. 58°, ll. in A. — *Methylester*, Krystalle (aus Toluol). — Aus $KO_2CCH_2NH \cdot CS_2K$ u. *α*-Brompropionsäure entsteht die *methylierte Rhodanineessigsäure* II. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1901—5. 13/6. [16/5.] Lund. Univ.-Lab.) BLOCH.

Augustus E. Dixon und **John Taylor**, *Über die Konstitution von „Thiocyanaten", welche eine elektronegative Gruppe enthalten.* Während sich nach GEBHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2088) *Diphenylamin* mit Phenylthiocarbimid nicht zu dem entsprechenden Thiocarbamid verbindet — im Gegensatz zu Methyl- und Äthylanilin —, auch mit Kaliumcyanat und -thiocyanat nicht den entsprechenden Harnstoff oder das Thiocarbamid liefert, vereinigt es sich mit Acylthiocyanaten oder Acylthiocarbimiden sehr leicht, und man erhält so eine neue Reihe von substituierten *Thiocarbamiden*, nämlich *aa-diphenylierte*. — Die als *Acetylthiocyanat*, $CH_3CO \cdot SCN$, bekannte Verb. (MIQUEL, Ann. Chim. et Phys. [5] **11**. 346) muß mit ihren nahen Verwandten fortab als *Acetylthiocarbimid*, $CH_3CO \cdot NCS$, angesehen werden nach ihren physikalischen Eigenschaften und nach ihrem Verhalten zu Anilin, wobei im Gegensatz zu DIXON und TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London **91**. 912; **93**. 18; vgl. auch DIXON u. HAWTHORNE, Proceedings Chem. Soc. **21**. 121; Journ. Chem. Soc. London **87**. 468; HAWTHORNE, Proceedings Chem. Soc. **22**. 86; Journ. Chem. Soc. London **89**. 536; C. **1907**. II. 226; **1908**. I. 1541; **1905**. I. 1464. 1594; **1906**. II. 34) die symmetrische Verb. $CH_3CONH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ und nicht $(CH_3CO)(C_6H_5)N \cdot CS \cdot NH_2$ entsteht. Weiter gibt es beim Kochen mit verd. Alkali neben Rhodanwasserstoff Schwefel ab und entwickelt NH_3, jedenfalls infolge primärer Zers. in COS und Acetamid. Weder Lagg. von Bleithiocyanat mit Alkali, noch solche von Alkalithiocyanat (auch Ammoniumthiocyanat) und alkal. Bleilagg. zeigen beim Kochen die gleiche Zers. Das Auftreten von freier oder gebundener H·SCN bei Zersetzungsrkk. von „Acylthiocyanaten" dürfte auf sekundäre B. aus H·NCS zurückzuführen sein. Ein Unterschied von Phenyl- und Allylthiocarbimid zeigt sich darin, daß sich letztere nicht mit Diphenylamin vereinigen.

Wahre Acylthiocyanate sind danach noch nicht bekannt, Prodd. der Einw. von Metallthiocyanaten auf Säurechloride sind, wenigstens in allen Fällen, in denen die Acylgruppe ausgesprochen negativen Charakter hat, von Thiocarbimidkonstitution. Von den Alkyl- und Arylthiocarbimiden unterscheiden sich letztere wie die Amide von den Aminen darin, daß erstere bei der hydrolytischen Änderung N abspalten, während die Acylthiocarbimide ·NCS verlieren, das mit H sich zu H·SCN (*Rhodanwasserstoff*) umsetzt. Diese Umwandlung wird besonders durch Alkalien bei allen Acylthiocarbimiden gleichartig hervorgerufen, W. allein ruft sie fast quantitativ hervor bei Thiocarbimiden der aliphatischen Säuren, unvollständig bei aromatischem oder aromatisch-substituiertem aliphatischem Acyl. Die Thiocarbimidfunktion, wie sie zu messen ist an dem Bestreben zur Addition an Stickstoffbasen, ist am besten entwickelt in den Fällen, wo die Thiocyanathydrolyse nicht schnell eintritt, aber gerade hier mit kaustischen Alkalien, besonders in Ggw. von ionisierenden Mitteln, kann das Thiocyanatverhalten sehr ausgeprägt sein. Wird durch eine Stickstoffbase die Thiocyanatsers. eines Thiocarbimids verursacht, so wird durch Steigerung der Temp. die Zers. in dieser Richtung gehindert und mehr der additive oder Thiocarbimidzustand hervorgerufen. — Ein Thiocarbimid X·NCS (X = KW-stoffradikal) kann sich mit einer ähnlichen Base Y·NH_2 vereinigen, ebenso Y·NCS mit X·NH_2; es entstehen praktisch die gleichen Verbb. Ist X ein Acyl und Y ein Aryl, so vollzieht sich die Rk. ziemlich rasch, während eine Verb. X·NCS (X = KW-stoffradikal) mit einem Amid (z. B. Acetamid) unmöglich durchzuführen ist. Wird aber das Arylthiocarbimid zuerst mit NH_3 kombiniert, so kann das entstehende Thiocarbamid, X·NH·CS·NH_2, durch ein Säurechlorid oder -anhydrid schließlich doch

Digitized by Google

in das disubstituierte Thiocarbamid übergeführt werden. Bei den letzteren Verff. muß aber eine ein- oder zweimalige Wanderung der Acylgruppe stattfinden, bevor die symmetrische Konfiguration erreicht ist.

Acetylthiocarbimid und Diphenylamin. Kocht man Acetylchlorid in Bzl. mit trockenem Bleithiocyanat, filtriert von den Bleisalzen und setzt zum Filtrat Diphenylamin in h. Bzl., so entsteht *a-Acetyl-bb-diphenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{14}ON_2S$ = $CH_3CO \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5)_2$; cremefarbige Nadeln (aus Spiritus), F. 141° (korr.); fast unl. in W., swl. in h. A.; wird beim Kochen mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. allmählich entschwefelt; gibt mit kons. alkal. Bleilösung oder beim Erhitzen mit verdünnter PbS. (Das isomere *a-Acetyl-ab-diphenylthiocarbamid*, $CH_3CONC_6H_5 \cdot CS \cdot NHC_6H_5$, hat F. 96° und wird mit Leichtigkeit entschwefelt.) Die symmetrische Verb. gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH *aa-Diphenylthiocarbimid*, flache Prismen (aus A.), schm. unter Aufschäumen bei 206—207° (212—213° korr.) zu einer grünen Fl.; wird durch alkal. Bleilsg. nur bei sehr starker Konzentration entschwefelt und mit Essigsäureanhydrid wieder zu a-Acetyl-bb-diphenylthiocarbamid acetyliert. Letzteres gibt bei der Dest. im Vakuum (Ölbad 170°) *Acetylthiocyanat* ($Kp._{9-10}$ 30—32°). — *Benzoylthiocarbimid*, $C_6H_5CO \cdot NCS$, entsteht beim Erhitzen von Benzoylchlorid, verd. mit Bzl., und überschüssigem, trockenem Bleithiocyanat; fast farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 119°, $D.^{18,5}_4$ 1,2142, $n_D^{18,5}$ = 1,6382, M_D = 85,7; gibt mit Anilin in Toluollsg. sowohl bei 16—17°, wie auch bei —70° das Thiocarbamid, keine Spur von Anilinthiocyanat (es finden hier also keine derartigen Temperatureinflüsse statt wie bei Acetylthiocarbimid); gibt mit Diphenylamin in Bzl. 88% der Theorie an *a-Benzoyl-bb-diphenylthiocarbamid*, $C_{20}H_{18}ON_2S$; weißes, mikrokrystallinisches Pulver (aus A. oder Aceton), F. 135° (korr.), l. in A., Bzl., Aceton, unl. in W.; wird beim Kochen mit alkal. Bleilsg. langsam geschwärzt, mit Alkali und Ag_2O entschwefelt, von W. fast quantitativ in Benzamid und zu 5% in H·SCN zerlegt.

Carboxymethylthiocarbimid; entsteht beim Zufügen von Chlorkohlensäuremethylester zu einer heiß gesättigten Lösung von KSCN in trockenem Aceton; klares, fast farbloses Öl von stechendem, Augen und Nase reizendem Geruch, Kp.$_{12}$ 30°, $D.^{15}_4$ 1,152, n_D^{15} = 1,48862, M_D = 49,6; verhält sich wie Benzoylthiocarbimid; gibt mit Diphenylamin in heißem Bzl. *a-Carboxymethyl-bb-diphenylthiocarbimid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$; Rosetten von Prismen (aus A.), F. 128—129° (korr.), unl. in W., l. in Chlf. und Bzl., gibt mit NH_3 und alkoh. $AgNO_3$ ein Ag-Salz, glänzende Nadeln. — *a-Carboxymethyl-ab-diphenylthiocarbimid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$; aus Chlorkohlensäuremethylester und alkoh. Thiocarbanilid; lange, flache Prismen, F. 106°, wird beim Erhitzen mit neutraler Ag-Lsg. oder alkal. Bleilsg. entschwefelt. — *Carboxyäthylthiocarbimid*, aus Chlorkohlensäureäthylester und KSCN und Aceton; sd. unter 30 mm bei etwa 83° unter geringer Zers. (CO_2-Entw. etc.); Kp.$_{14}$ 43°, $D.^{15}_4$ 1,112, n_D = 1,47985, M_D = 56,5; gibt mit Diphenylamin *a-Carboxyäthyl-bb-diphenylthiocarbimid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$; kurze, dicke, rhombische Prismen, F. 125—125,5° (korr.), unl. in W., l. in A. und Aceton, ll. in Bzl. und h. Alkalien; wird durch $AgNO_3$ oder alkal. Bleilsg. kaum oder schwer entschwefelt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 73; Journ. Chem. Soc. London **93**. 684—700. April. Chem. Dep. Queen's Coll. Cork.) BLOCH.

F. Haiser und **F. Wenzel**, *Über Carnin und Inosinsäure.* (I. Mitteilung.) Die Unterss. ergaben, daß das von WEIDEL (LIEBIGs Ann. **158**. 356) aus LIEBIGs Fleischextrakt isolierte Carnin wahrscheinlich ein äquimolekulares Gemisch von *Hypoxanthin* und einem mit verd. SS. leicht in Hypoxanthin u. eine *Pentose* zerfallenden Pentosid ist, das die Vff. *Inosin* nennen. — Ausgangsprod. war LIEBIGs FRAY BENTOs Fleischextrakt; in ARMOURs Fleischextrakt (Chicago) konnte weder Carnin noch Inosinsäure nachgewiesen werden. — Man versetzt eine Lösung des Extraktes in ca. 5 Tln. W. von ca. 40° mit $Ba(OH)_2$, bis kein Nd. mehr entsteht,

Digitized by Google

saugt ab, wäscht mit h. W., neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure und gibt in der Kälte Bleiessig zu, bis eben kein Nd. mehr entsteht; aus dem mit k. W. gewaschenen Nd. gewinnt man nach Zerlegung mit H_2S in der Kälte, Aufkochen mit $BaCO_3$ und Einkochen des Filtrats im Vakuum inosinsaures Ba, ca. 1—1,2% des Extraktes. Alte, dunkelbraune Sorten Extrakt liefern oft kein Carnin, frische, hellgelbe 1,4%. Das Filtrat von der Bleiessigfällung versetzt man mit NH_3, filtriert, zerlegt den Nd. in der Kälte mit H_2S, neutralisiert mit $BaCO_3$, filtriert u. dampft zum Sirup ein; nach Impfen mit Carninkrystallen oder 24-stünd. Stehen krystallisiert die M.; Ausbeute 1—1,2% Carnin.

Carnin ist ein krümlicher Krystallschlamm, getrocknet kreidig; bräunt sich bei 230°, verkohlt bei höherer Temperatur; swl. in k., leichter l. in h. W.; fast unl. in A. und Ä. Bei Verss. zur Darst. des Hydrochlorids und $AuCl_3$-Doppelsalzes entstand Hypoxanthin. Gegen h. Basen ist es beständig; das Li-, Na- und Ba-Salz sind sehr zerfließlich, unl. in A. — Durch Extraktion mit k. W. und Konzentrierung des Filtrats erhält man *Inosin*, F. 215°, ebenso mit CH_3OH; nach keinem der beiden Verf. erhält man aber das Prod. rein von Hypoxanthin. Dies gelingt jedoch durch Acetylierung; man kocht 1 g Carnin mit Acetanhydrid und etwas Na-Acetat auf, destilliert das Acetanhydrid im Vakuum ab, extrahiert mit Chlf. und acetyliert den Rückstand nochmals. Im Chlf.-Extrakt ist *Triacetylinosin*, $C_{16}H_{20}O_8N_4 \cdot (COCH_3)_3$; seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 236°; l. in 50 Tln. w., absol. A., fast unl. in k. A.; all. in Chlf., swl. in CCl_4. — Durch Verseifung mit $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ erhält man reines *Inosin*, $C_{10}H_{12}O_5N_4$; feine, seideglänzende Nadeln (aus 80%ig. A.). 100 ccm der bei 20° gesättigten, wss. Lsg. enthalten 1,615 g Inosin. F. unscharf 215°. $[\alpha]_D$ = —49,2° (1,8 g Inosin in 20 ccm wss. Lsg., 18°), $[M]_D$ = —131,8. — Das Ag-Salz (durchsichtige Gallerte aus wss. Lsg. mit $AgNO_3$) ist völlig l. in NH_3.

Die Mengen, in denen sich Inosin (durch Acetylierung) und Hypoxanthin aus Carnin isolieren lassen, stehen im Verhältnis ihrer Mol.-Geww., so daß also Carnin anscheinend ein äquimolekulares Gemisch der beiden ist. — Durch Spaltung des Inosins mit sd. $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 entsteht Hypoxanthin u. ein in W. all., süß schmeckender Sirup, der FEHLINGsche Lsg. beim Kochen reduziert. Durch 2-stünd. Erhitzen des Sirups mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin in wss. Lsg. auf dem Wasserbad entsteht ein *Osason*, $C_8H_8O_3 \cdot (N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$; hellgelbe, mkr. Nädelchen (aus 20%ig. A.), F. 163° unter Zers. — Auch die Pentoserkk. mit Phloroglucin und Orcin fielen positiv aus. Die Konfiguration der Pentose soll später festgestellt werden. (Monatshefte f. Chemie **29**. 157—75. 21/3. 1908. [12/12.* 1907.] Privatlab. Scheibbs u. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Richard Willstätter und **Heinrich Kubli**, *Über die Reduktion von Nitroverbindungen nach der Methode von Zinin*. Das Verf. von ZININ der Reduktion von Nitroverbb. mit Schwefelammonium in alkoh. Lsg. erweist sich auch sehr geeignet für die *Gewinnung von arylierten Hydroxylaminen*, wenn man die Reduktion einen Tag lang in der Kälte vornimmt und den Prozeß dann unterbricht, statt wie bei der Herst. von Anilin nachher noch zu kochen. Vor der Reduktion mit Zinkstaub bietet die Anwendung des Schwefelammoniums den Vorteil, daß die Rk. mit gelösten Nitrokörpern ausgeführt wird, wodurch die Verarbeitung größerer Portionen erleichtert ist. — Zur *Herstellung von Phenylhydroxylamin* leitet man in die Lsg. von 20 g Nitrobenzol in 120 ccm absol. A. unter Eiskühlung zuerst NH_3 bis zur Sättigung, dann kräftig H_2S, bis das ganze Flüssigkeitsvolumen mit Krystallen von NH_4SH erfüllt ist, läßt über Nacht stehen, setzt dann 200 ccm Ä. zu, filtriert vom gelben Ammoniumpolysulfid ab, wäscht gründlich mit Ä. zurückgehaltenes Hydroxylamin nach, wäscht die alkoh.-äth. Lsg. mehrmals mit wenig W., destilliert das Lösungsmittel ab, gegen das Ende im Vakuum, reibt den Rückstand

Digitized by Google

mit Bzl. an und wäscht mit PAe. Das so erhaltene sehr reine Phenylhydroxylamin (Ausbeute 70—83%) hat F. 82° und hält sich, offen aufbewahrt, mehr als eine Woche unverändert. Ähnlich stellten die Vff. aus p-Nitrotoluol p-Tolylhydroxylamin, aus Nitronaphthalin durch einfaches Eintragen der Reaktionsmasse in k. W. oder Kochsalzlsg. *α-Naphthylhydroxylamin*, $C_{10}H_9ON$, dar. Letzteres bildet so farblose Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vakuumexsiccator langsam, aber vollständig abgegeben wird; farblose Prismen (aus Chlf. oder Bzl.), F. 79°; hält sich, vor Licht geschützt, wochenlang unverändert, färbt die Haut rot; gibt mit $FeCl_3$ oder besser nach der zur Darst. von empfindlichen chinoiden Substanzen angewendeten Methode mit PbO_2 oder besser Ag_2O (in fast vierfacher theoretischer Menge) in einem indifferenten Lösungsmittel (wasserfreiem Ä.) unter Zusatz von wasserfreiem $CuSO_4$ oder Na_2SO_4 *α-Nitrosonaphthalin*, $C_{10}H_7ON$, sehr hellgelbe, schwach nitrosobenzolähnlich riechende Krystalle, ll. in h. A., CH_3OH, Aceton und Bzl., swl. in Ä., ll. in k. Essigester und Chlf., swl. in PAe.; die Farbe der Lsg. ist verd. lichtgrün, kons. dunkelgrün, in der Kälte gelbstichiger als in der Wärme; destilliert mit Wasserdämpfen mit heftig stechendem Geruch und kondensiert sich in hellgrünen und dunkelgrünen Tropfen, die hellgelb und bräunlich erstarren; färbt sich bei etwa 80° hellgrün und schm. bei ca. 85—86° zu einem hellgrünen Tropfen, erstarrt dann wieder und schm. scharf bei 98° (korr.) zu einer dunkelbraunen Fl.; wird beim Erstarren bräunlich und zeigt dann nur noch den höheren F. — Die Oxydation im indifferenten Lösungsmittel eignet sich auch zur *Darstellung* anderer *Nitrosokohlenwasserstoffe*. — Die Verss. der Vff. bestätigen die Anschauungen von H. Goldschmidt (Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 725; C. **1903**. II. 785). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1936—40. 13/6. [13/5.] Chem. Lab. des schweiz. Polytechn. Zürich.) Bloch.

Frederick Daniel Chattaway, *Eine neue allgemeine Methode zur Darstellung von Diazoniumbromiden. Primäre aromatische Hydrazine* reagieren mit *Diazoniumperbromiden* quantitativ nach der Gleichung:

$$2RNBr \cdot NBr_2 + RNH \cdot NH_2 = 3R \cdot N_2 \cdot Br + 3HBr.$$

Nach dieser Rk. lassen sich die *Diazoniumbromide* sehr leicht in fester Form (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London **93**. 852; C. **1908**. I. 2149) gewinnen, wenn man das feingepulverte Perbromid in A. suspendiert, die k. alkoh. Lsg. der berechneten Menge des Hydrazins hinzufügt und durch Zusatz von Ä. die Abscheidung des Diazoniumbromids vollständig macht. Die Rk. wurde zur Darst. von *Benzol-, o- und p-Toluoldiazoniumbromid* angewendet. Bei der großen Zerfließlichkeit dieser Bromide muß unter völligem Ausschluß von W. gearbeitet werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 93. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 958—61. Mai. Oxford. Christ Church.) Franz.

W. J. Karlslake u. W. J. Morgan, *Einige Derivate der 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure. K-Salz der 1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure* (vgl. Claus u. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1424.) B. 800 g käufliches Xylol schüttelt man im Schütteltrichter ca. 1 Stde. lang mit 800 ccm H_2SO_4 (D. 1,84). Nach 1-stdg. Stehen trennt man die Sulfosäurelsg. von dem unveränderten KW-stoff und fügt sie langsam unter beständigem Rühren zu einem Gemisch aus 1000 ccm rauchender HNO_3 und 500 ccm rauchender H_2SO_4, wobei die Temp. 100° nicht übersteigen darf. Nach 24-stdg. Stehen erhitzt man 6—7 Stdn. lang auf 125—130° und gießt nach dem Erkalten in ca. 8 l k. W. Die vom Nd. abfiltrierte Lsg. neutralisiert man mit $CaCO_3$, filtriert wieder und versetzt mit h. K_2CO_3-Lsg. im Überschuß. Aus der vom ausgefällten $CaCO_3$ abfiltrierten Lsg. krystallisiert das K-Salz

Digitized by Google

nach dem Eindampfen auf 3—4 l. Ausbeute 640 g. Bessere Ausbeute u. ein noch reineres Prod. erhält man, wenn die zuerst gebildete 1,3-Dimethyl-6-nitrobenzolsulfosäure isoliert u. diese mit einem Gemisch aus ca. dem gleichen Gewicht rauchender HNO_3, verd. mit 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,84) nitriert. Läßt man PCl_5 in üblicher Weise auf das K-Salz einwirken, so erhält man das *Sulfochlorid*, F. 123° (aus CCl_4). — *1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfoanilid*, $C_{14}H_{13}O_6N_3S$, entsteht bei Einw. von Anilin auf das Sulfochlorid in CCl_4. Gedrungene, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 154°, ll. in Ä., Chlf., wl. in CCl_4, unl. in W. In analoger Weise erhält man *1,3-Dimethyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfo-o-toluidid*, $C_{15}H_{15}O_6N_3S$, weiße Knötchen (aus 95%ig. A.), Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 135°. — *p-Toluidid*, $C_{15}H_{15}O_6N_3S$, gelbe Platten oder seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 162°. — *1,3-Dimethyl-2,6-dinitrophenylphenylsulfon*, $C_{14}H_{12}O_6N_2S$, wird gebildet, wenn man eine Lsg. des Sulfochlorids in überschüssigem Bzl. mit wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt und 3 Stdn. lang unter Rückfluß kocht. Große, glänzende Platten (aus CCl_4), F. 178°. Läßt man eine Lsg. des K-Salzes der Sulfosäure längere Zeit (3 Wochen lang) mit verd. $KMnO_4$-Lsg. bei Zimmertemperatur stehen, so wird eine der CH_3-Gruppen zur CO_2H-Gruppe oxydiert. Es konnte noch nicht festgestellt werden, welche der beiden CH_3-Gruppen dies ist, doch wird vorläufig angenommen, daß die entstandene Säure die *1-Carboxy-3-methyl-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure*, $C_9H_6O_9N_2S$, darstellt. Sie wurde als saures K-Salz, $C_9H_5O_9N_2SK \cdot H_2O$, erhalten. Außer diesem wurden noch dargestellt das saure Ba-Salz, $(C_9H_5O_9N_2S)_2Ba \cdot 3H_2O$ (gelbe Platten), das neutrale Ba-Salz, $(C_9H_4O_9N_2S)_2Ba_2$ (hellgelbe Platten) und das neutrale Sr-Salz, $(C_9H_4O_9N_2S)_2Sr_2$ (fast weiße, quadratische Krystalle). (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 828—31. Mai. Iowa City. Univ. of Iowa.) ALEXANDER.

Samuel Smiles und **Robert Le Rossignol**, *Über die Sulfinierung von Phenoläthern und den Einfluß von Substituenten.* Die früher geäußerte Ansicht der Vff. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 158; Journ. Chem. Soc. London **89**. 696; C. **1906**. II. 112. 870), daß die Sulfoniumbase aus Phenetol in den drei aufeinanderfolgenden Stufen:

$$C_2H_5OC_6H_5 \longrightarrow C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot OH \longrightarrow (C_2H_5O \cdot C_6H_4)_2SO \longrightarrow (C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3S \cdot OH$$

erhalten wird, ist nunmehr bekräftigt worden durch die Isolierung der Sulfinsäurestufe bei substituierten Phenoläthern. Für diesen Prozeß der Einführung von vierwertigem S schlagen die Vff. den Ausdruck *„Sulfination"* vor, entsprechend dem Ausdruck Sulfonierung bei sechswertigem S. Wegen der bisweilen heftigen Einw. von Thionylchlorid u. $AlCl_3$ auf Phenoläther führten sie die nachfolgend angegebenen Sulfinationen mit einem milderen Mittel (gasförmige SO_2 und $AlCl_3$; vergl. auch KNOLL & Co., DRP. 171789; C. **1906**. II. 469) als bisher durch. Trotzdem gelang es ihnen wieder nicht, Phenolsulfinsäure aus den Prodd. der Sulfination des Phenetols zu isolieren. Dagegen gelang es, aus p-Kresolmethyläther die Sulfinsäure und das Sulfoxyd, aus dem Methyläther des m-5-Xylenols die 3 Typen der Rk. zu isolieren und damit den endgültigen Beweis zu liefern, daß die Sulfinsäuren die primären Prodd. bei der Sulfination sind.

Die der Sulfination unterworfenen Verbb. und die Ausbeuten an Sulfinsäure, Sulfoxyd und Sulfoniumchlorid sind in folgender Tabelle enthalten:

20 g lieferten	g Sulfinsäure	g Sulfoxyd	g Sulfoniumsalz
Benzol	10	0	0
Toluol	8	<1	<1
Anisol	0	7—8	15—16
Phenetol	0	1—2	17—10

Digitized by Google

20 g lieferten	g Sulfinsäure	g Sulfoxyd	g Sulfoniumsalz
m-Kresoläther	0	3	16
Resorcindimethyläther	0	3*	12—16
Hydrochinondimethyläther	0	4*	0
„ (mit $SOCl_2$)	0	15*	0
p-Kresolmethyläther	3—4	12—14	0
m-5-Xylenolmethyläther	7	1,5	Spuren
„ (mit $SOCl_2$) . .	1	12*	2

* enthält Sulfid.

Die erhaltenen Prodd. variieren nach der Stellung der Alkoxyl-, bezw. CH_3-Gruppen. Im Toluol, Phenetol, Anisol tritt die S-Gruppe in p-Stellung zum CH_3, bezw. OCH_3 u. OC_2H_5, in Phenoläthern tritt die vierwertige S-Gruppe in dieselbe Stellung wie eine eintretende Sulfogruppe, nämlich im p-Kresolmethyläther in o-Stellung zur OCH_3, im Hydrochinondimethyläther in o-Stellung zu einem OCH_3, im Resorcindimethyläther, m-Kresolmethyläther und m-5-Xylenolmethyläther wahrscheinlich in p-Stellung zur OCH_3-Gruppe. Die Ggw. einer Gruppe in o-Stellung zum eintretenden vierwertigen S wirkt hemmend auf die B. von Sulfoniumbasen; begünstigt wird diese durch Gruppen von stark dirigierendem Einfluß. Dirigierende u. sterische Einflüsse wirken einander bisweilen entgegen. Wegen des schwächer dirigierenden Einflusses von CH_3 gegenüber OC_2H_5 bei ähnlichen sterischen Beziehungen bildet Toluol fast keine Prodd. der zweiten und dritten Stufe, während Phenetol bedeutende Mengen Sulfoniumsalz bildet. — Diese Resultate gelten für die angegebene Art der Ausführung der Rk. Bei anderer Ausführung, bei einem stärkeren Kondensationsmittel als $AlCl_3$, liefert z. B. p-Kresoläther leicht die Sulfoniumbase. Andere Sulfinationsmittel können zu anderen Resultaten führen. So steigert die Sulfination mit Thionylchlorid bei m-5-Xylenoläther die Ausbeute an Sulfoniumbase und vermindert die Sulfinsäurestufe.

Experimenteller Teil. Die Vff. führten die Sulfination meist so aus: Sie mischten die zu sulfinierende Fl. nach u. nach mit dem gleichen Gewicht von fein gepulvertem $AlCl_3$, kühlten die Flaschen zur Vermeidung von zu starker Erwärmung bei der Rk. mit schmelzendem Eis, leiteten gasförmige SO_2 durch die Fl. (in solchem Strome, daß die Temp. unter 15° blieb) so lange, bis das Gemisch gesättigt oder fest geworden war, ließen es dann 2 Stdn. bei Lufttemp. stehen u. zers. dann mit gestoßenem Eis oder k. W. Die Operation dauerte etwa 6—8 Stdn. Zur Isolierung der gebildeten Prodd. wurde die saure Fl. mit Chlf. ausgezogen und in dieser Lsg. die An- oder Abwesenheit der betreffenden Prodd. festgestellt, die Abwesenheit mit einem geringeren Grad von Sicherheit als die Anwesenheit. Die Sulfinsäuren wurden mit Alkali herausextrahiert, die Sulfoniumsalze mit wss. H_2PtCl_6 herausgefällt.

Aus *Benzol* entsteht so *Benzolsulfinsäure*. Diese Darstellungsmethode ist der Methode der Reduktion des Sulfochlorids oder der Zers. der Diazoniumsalze mit Cu-Pulver überlegen. — Aus *Toluol*: *Toluol-p-sulfinsäure* (F. 84—85°). — Aus *Anisol*: *Anisylsulfoxyd*, $C_{14}H_{14}O_2S = (C_6H_4 \cdot OCH_3)_2SO$; farblose Prismen (aus h. Essigester), F. 93—94°, u. *Trianisylsulfoniumchlorid*, $(C_6H_4OCH_3)_3SCl$, farblose Nadeln, l. in W., A. u. Chlf. — Pt-Salz, $C_{42}H_{42}O_6Cl_6S_2Pt$; orange Nadeln (aus A. u. Epichlorhydrin), F. 221°. Aus Anisylsulfoxyd u. $KMnO_4$ in Eg.-Lsg. entsteht *Anisylsulfon*, $(C_6H_4OCH_3)_2SO_2$, farblose Prismen (aus A.), F. 129°; bildet sich auch aus p-Phenolsulfon in alkal. Lsg. mit CH_3J und CH_3OH. — Aus *Phenetol*: Phenetylsulfoxyd und Triphenetylsulfoniumchlorid. — Aus *m-Kresolmethyläther*: *m-Methoxytolylsulfoxyd*, $C_{16}H_{18}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OCH_3)_2SO$; farblose Prismen (aus A.), F. 83—84°, l. in h. Essigester oder A., gibt mit konz. H_2SO_4 eine tief violette Lsg., und *m-Methoxytolylsulfoniumchlorid* $(CH_3C_6H_3 \cdot OCH_3)_3S \cdot Cl$, dessen Platinichloridverb., $C_{48}H_{44}O_6Cl_6S_2Pt$, orangefarbige

Digitized by Google

Platten vom F. 138—140° bildet. — Aus *Resorcindimethyläther*: *Tris-m-dimethoxyphenylsulfoniumchlorid*, $C_{24}H_{27}O_6ClS \cdot 5H_2O$; flockige Aggregate von kleinen Nadeln (aus feuchtem Aceton) vom F. 129—130°, wl. in k. Aceton und W., sll. in A., verliert bei 110° $5H_2O$; gibt mit konz. H_2SO_4 eine rötlichviolette Lsg. — Platinichloridverb. $C_{48}H_{54}O_{12}Cl_6S_2Pt$, fleischfarbiges, krystallinisches Pulver, unl. in W., F. 153 bis 155°. — Der Rückstand bei der Extraktion des Sulfoniumchlorids enthielt mindestens noch 2 Substanzen, eine in h. A. l. u. eine unl., welche beide konz. H_2SO_4 eine rötlichviolette Färbung erteilten; sie sind wahrscheinlich ein Gemisch von Sulfid u. Sulfoxyd. — Aus *p-Kresolmethyläther*: *p-Methoxytoluol-m-sulfinsäure*, $C_8H_{10}O_3S$, F. 96—97° (aus h. W.), gibt mit konz. H_2SO_4 eine hellblaue Lsg., mit alkal. $KMnO_4$ *p-Methoxytoluol-m-sulfosäure*, $CH_3O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$, deren *Amid* bei 182° schm., und *p-Methoxytoluol-m-sulfoxyd*, $C_{16}H_{18}O_3S = (CH_3C_6H_3OCH_3)_2SO$; glänzende Prismen, F. 133—134°, l. in h. Essigester oder A.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine tiefviolette Lsg., die durch Zusatz von p-Kresolmethyläther entfärbt wird unter B. von *Tris-p-methoxytolylsulfoniumsulfat*, das, in das Chlorid übergeführt, das Platinichlorid, $C_{48}H_{54}O_6Cl_6S_2Pt$, gibt, fleischfarbiger Nd., F. 230—231°, unl. in W. und A. — Aus *Hydrochinondimethyläther* (mit CS_2 über der Reaktionsmasse): beim Ausziehen mit A. ging in Lsg. *p-Dimethoxyphenylsulfid*, $C_{16}H_{16}O_4S$; farblose, amorphe Substanz (aus Aceton + W.), F. 97—100°, l. in Aceton und A., zurückblieb *p-Dimethoxyphenylsulfoxyd*, $C_{16}H_{16}O_5S$, farbloses, amorphes Pulver, F. gegen 200°, l. in konz. H_2SO_4 mit emeraldingrüner Farbe, unl. in A., wl. in h. Aceton. — Aus *m-5-Xylenolmethyläther*: *5-Methoxy-m-xylol-2-sulfinsäure*, $C_9H_{12}O_3S = CH_3OC_6H_2(CH_3)_2 \cdot SO_2H$, dünne Nadeln (aus h. W.), F. 94—95°, wl. in k. W., ll. in A.; gibt in konz. H_2SO_4 eine charakteristisch violette Färbung; dann wenig Sulfoniumchlorid u. *5-Methoxy-m-xylylsulfoxyd*, $C_{18}H_{22}O_3S = [CH_3OC_6H_2(CH_3)_2]_2SO$, farblose, flache Prismen, F. 154 bis 155°, mäßig l. in k. A., swl. in Ä., die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist violett. Mit Thionylchlorid entsteht mehr *Tris-5-methoxy-m-xylyl-2-sulfoniumchlorid*, $C_{27}H_{33}O_3ClS$, $7H_2O$, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 103—105°, l. in konz. H_2SO_4 mit violettbrauner Farbe. — Platinichloridverb., $C_{54}H_{66}O_6Cl_6S_2Pt$, orangefarbiges, krystallinisches Pulver, F. 160°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 61. 17/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 745—62. April. Org.-chem. Lab. Univ.-Coll. London.) BLOCH.

V. Auger und **P. Dupuis**, *Über die sauren Phosphorsäureester des Guajacols.* Vff. haben die sauren Guajacolphosphate nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Einw. von sd. $POCl_3$ auf Guajacol, wobei je nach den Versuchsbedingungen Guajacophosphoryldichlorid, Diguajacophosphorylchlorid oder neutrales Guajacolphosphat entsteht. Durch Hydrolyse der beiden Chloride erhält man alsdann die Guajaco- und Diguajacophosphorsäure. 2. Durch Einw. von $POCl_3$ in der Kälte auf Guajacol in Ggw. von Pyridin und Zers. des resultierenden Pyridinsalzes durch Alkali. 3. Durch Verseifen des neutralen Guajacolphosphats mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge u. Trennen des Estergemisches mit Hilfe der Ca- oder Cu-Salze.

Guajacophosphoryldichlorid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot POCl_2$, aus äquimolekularen Mengen Guajacol und $POCl_3$ am Rückflußkühler, farbloses Öl, Kp.$_{20}$ 178—180°. *Guajacophosphorsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO[OH]_2$, durch Hydrolyse des vorhergehenden Chlorids mittels W., zerfließliche Nadeln, F. 94°, ll. in A., wl. in sd. Bzl. $C_7H_7O_5PNa_2 \cdot 2H_2O$, Krystalle, sll. in W., swl. in A. $C_7H_7O_5PCa$, weißer, krystallinischer Nd., unl. in W. Saures Ca-Salz, Nadeln, l. in W. $C_7H_7O_5PCu$, grünes Pulver, unl. in W.

Diguajacophosphorylchlorid, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O)_2POCl$, aus 2 Mol. Guajacol u. 1 Mol. $POCl_3$ im Ölbade bei 200°, wobei sich etwa 5% des Guajacols in CH_3Cl u. Brenzcatechin spalten; farbloses, dickes Öl, Kp.$_{15}$ 258°. *Diguajacophosphorsäure*, $(CH_3O \cdot$

Digitized by Google

$C_6H_4 \cdot O)_2POOH$, durch Hydrolyse des vorhergehenden Chlorids, besser nach der Methode 2 oder 3 (s. o.); farblose, anscheinend orthorhombische Tafeln, F. 97°, ll. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in konz. HCl. $C_{14}H_{14}O_6PNa \cdot H_2O$, Krystalle, l. in W. u. A. $(C_{14}H_{14}O_6P)_2Ca \cdot 4H_2O$, prismatische Nadeln, l. in W. u. A. $(C_{14}H_{14}O_6P)_2Cu \cdot 3H_2O$, grüne, prismatische Nadeln, l. in W. — Wird ein Gemisch von Guajacol, $POCl_3$ u. überschüssigem Pyridin auf 120° erhitzt, so tritt größtenteils Spaltung in CH_3Cl u. Brenzcatechin ein, ohne daß sich Brenzcatechinphosphate bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1151—53. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Über die direkte Hydrierung der Polyphenole.* Um eine Anlagerung von 6 H-Atomen an Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol zu erreichen, ist es notwendig, die Reaktionstemp. sehr niedrig zu halten. Man bringt das Polyphenol in einem Schiffchen vor die Ni-Schicht und leitet bei 130° einen sehr raschen H-Strom über dasselbe. *Hydrochinon* liefert so bei 160 bis 170° neben Cyclohexanol und Phenol *cis-* und *trans-Chinit*, bei 130° dagegen ausschließlich cis-Chinit. Die Überführung von cis-Chinit in trans-Chinit durch Überleiten der Dämpfe des ersteren in einem H-Strom über Ni oder Cu bei 170° gelang nicht. — *Brenzcatechin* geht unter den gleichen Bedingungen bei 130° in *Cyclohexandiol-1,2*, rhombische Krystalle, F. 75—76°, Kp. 225°, ll. in W., A., Ä., reduzieren FEHLINGsche Lsg. nicht, färben sich mit $FeCl_3$ nicht und bräunen sich nicht in Berührung mit Alkalien, über. Vff. nehmen an, daß dieses Cyclohexandiol die cis-Modifikation ist, und daß die bisher ausgeführten Synthesen nur die trans-Modifikation geliefert haben. — *Resorcin* läßt sich bei 130° sehr schwer verflüchtigen. Erhalten wurde eine geringe Menge eines Diols vom F. 65°, in dem ohne Zweifel das *cis-Cyclohexandiol-1,3* vorliegt. — Aus *Pyrogallol* entsteht in analoger Weise *Cyclohexantriol-1,2,3*, sehr hygroskopische Tafeln, F. 67°, ll. in W., bräunen sich in Berührung mit Alkalien nicht und geben mit Fe-Salzen keine Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1193—96. [9/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. T. Bennett, *Der Schmelzpunkt des Resorcins.* Da die in der Literatur enthaltenen Angaben über den F. des *Resorcins* beträchtlich voneinander abweichen, so wurden eine Reihe auf verschiedenartigen Wegen erhaltener und sorgfältig umkrystallisierter Resorcinproben der F.-Best. unterworfen. Als F. des reinen Resorcins ergab sich 110°. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 758. 6/6.) HENLE.

Raymond Vidal, *Über Chinonisation.* Für die Auffassung der Chinonisation als einer partiellen Depolymerisierung des Benzolkernes (Moniteur scient. [4] **21**. I. 244; C. **1907**. I. 1787) sprechen noch eine Reihe weiterer Überlegungen. Einmal treten chinonartige Erscheinungen nur in der aromatischen Reihe auf, also bei Kernen, die eine durch innere Bindungen komplizierte cyclische Struktur annehmen können, wogegen Cyclohexanderivate keinen Chinoncharakter zeigen. Zweitens beobachtet man Chinoneigenschaften nur da, wo C an C gebunden ist, und Metachinone z. B. existieren nicht. Drittens ist für ein Element, welches eine chinonartige Bindung eingehen will, Polyvalenz als notwendige Bedingung erkannt worden. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 368—72. Juni.) HENLE.

William Mc Pherson und **Wilbur L. Dubois**, *Über die Einwirkung von α-Benzoylphenylhydrazin auf die Halogenderivate von Chinonen.* (Vgl. MC PHERSON u. FISCHER, Amer. Chem. Journ. **22**. 141; C. **1900**. I. 902.) α-Acylierte Phenylhydrazine wirken auf die Halogenderivate der Benzochinone auf dreierlei Weise ein. 1. Es findet eine normale Kondensation unter B. von Hydrazonen statt. Dies ist nach den bisherigen Unterss. nur bei Monohalogenchinonen der Fall, die sich

Digitized by Google

auch mit Hydroxylamin am leichtesten unter B. von Oximen kondensieren. Beim Monochlorbenzochinon entspricht die Einw. der Gleichung:

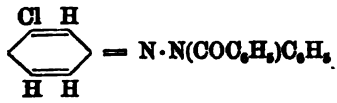
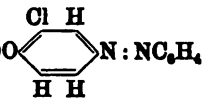
$$C_6H_2ClO_2 + C_6H_5NAcNH_2 = C_6H_5ClO:N\cdot NAcC_6H_5 + H_2O.$$

2. Eines der H-Atome der NH_2-Gruppe des Hydrazins u. ein H-Atom des Chinons werden durch die oxydierende Wrkg. eines zweiten Chinonmoleküls entfernt. Dementsprechend verläuft die Rk. beim Trichlorbenzochinon nach der Gleichung:

$$C_6HCl_3O_2 + C_6H_5NAcNH_2 + O = C_6Cl_3O_2—NHNAcC_6H_5 + H_2O.$$

3. Eines der H-Atome der NH_2-Gruppe des Hydrazins wird mit einem Cl-Atom des Chinons als HCl abgespalten, so daß die Rk. z. B. beim Tetrachlorbenzochinon nach der Gleichung: $C_6Cl_4O_2 + C_6H_5NAcNH_2 = C_6Cl_3O_2\cdot NHNAcC_6H_5 + HCl$ verläuft.

Experimentelles. *Monochlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon*, $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$ = I. B. 5,4 g Monochlorbenzochinon (CLARK, Amer. Chem. Journ. **14**. 555; C. **93**. I. 301) u. 10 g α-Benzoylphenylhydrazinsulfat löst man in getrennten Anteilen eines Gemisches aus 200 ccm A. und 50 ccm W., läßt die Lsgg. auf Zimmertemperatur abkühlen, mischt sie, erwärmt unter gelegentlichem Rühren auf dem Wasserbade langsam auf 50—60° und läßt wieder auf Zimmertemperatur abkühlen. Gelbe Krystalle (aus Bzl. + Lg.) F. scharf 172,5°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä., fast unl. in Lg. Phenylhydrazin wirkt unter Entw. von N_2 ein. Daß die Hydrazongruppe, wie zu erwarten, nicht dem Cl-Atom benachbart ist, geht daraus hervor, daß beim Verseifen *Benzolazo-o-chlorphenol* und nicht die entsprechende m-Verb. entsteht. Benzolazo-o-chlorphenol, $C_{12}H_9ON_2Cl$, wurde auch aus Benzoldiazoniumchlorid und o-Chlorphenol dargestellt. Gelbe bis braune, stäbchenförmige Krystalle (aus Lg.), F. 86°. Die Identität der nach beiden Methoden enthaltenen Phenole ergibt sich auch daraus, daß beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN dasselbe *Benzoylderivat*, $C_{19}H_{12}O_2N_2Cl$ = II. entsteht. Rötlichgelbe, haarförmige Krystalle (aus A.),

I.  II. 

F. 109°, all. in h. A., Bzl., l. in Ä. Dieses Benzoylderivat ist isomer mit dem Chlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon, enthält aber die C_6H_5CO-Gruppe nicht wie letztere Verb. an N, sondern an O gebunden. Nach der von WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1432; C. **1907**. I. 1498) angegebenen Methode konnte das Monochlorbenzochinonbenzoylphenylhydrazon in Benzoyloxyazochlorphenol umgelagert werden.

Läßt man α-Benzoylphenylhydrazinsulfat u. Monochlorbenzochinon in analoger Weise, wie oben beschrieben, aber in Eg.-Lsg. aufeinander einwirken, so scheiden sich bei ca. 60° dunkelrote, seidenglänzende Nadeln aus, die in h. Eg. u. h. Aceton wl., in den anderen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. sind u. bei 188—190° unter Zers. schm. Sie stellen das *Sulfat des Benzolazo-o-chlorphenols*, $C_{12}H_9ON_2Cl\cdot H_2SO_4$, dar. Bei Einw. von W. wird das Sulfat in Benzolazo-o-chlorphenol und H_2SO_4 zerlegt. Es sind bisher nur Hydrochloride, aber keine Sulfate von Oxyazoverbb. beschrieben worden. Auch aus anderen Chinonen können in gleicher Weise entsprechende Sulfate dargestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 816—22. Mai. Columbus. Chem. Lab. of the Ohio State Univ.) ALEXANDER.

J. Pollak u. H. Feldscharek, *Über Alkylwanderung bei der Destillation von Ätheräuren*. Veranlaßt durch die Beobachtung von POLLACK und GOLDSTEIN

Digitized by Google

(LIEBIGs Ann. **351**. 161; C. **1907**. I. 1118. 1324), daß bei der Dest. der Nitrotrimethylpyrogallocarbonsäure kein Nitropyrogalloltrimethyläther, sondern neben anderen Zersetzungsprodd. der Methylester der S. entsteht, stellten sich die Vff. die Aufgabe, durch das Studium ähnlich konstituierter Äthersäuren festzustellen, ob diese durch den Austritt eines Alkyls aus einem zweiten Molekül bewirkte Esterifikation an die Anwesenheit, bezw. Stellung der Nitrogruppe gebunden ist, oder, falls sie davon unabhängig sein sollte, inwieweit sie von der Zahl und Stellung der Methoxylgruppen im Molekül beeinflußt wird. Die Verss. ergaben, daß die Anwesenheit der Nitrogruppen die Zers. der betreffenden S. begünstigt und gleichzeitig die Esterbildung beschleunigt, daß aber diese Esterifikation auch bei der Dest., bezw. fortgesetzten Erhitzung von analogen Äthersäuren erfolgt, die keine Nitrogruppe enthalten.

Aus den SS., die NO_2-Gruppen enthalten, entstehen die Ester nur im Vakuum bei gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 u. meist völliger Zers. der nicht esterifizierten Anteile; bei der Dest. unter Atmosphärendruck zerfallen die wahrscheinlich intermediär gebildeten Ester sofort wieder. Die Zers. unter Esterbildung ist bei der Nitrotrimethylgallussäure (NO_2-Gruppe in o-Stellung zu CO_2H), ebenso bei der Dinitroanissäure (beide NO_2-Gruppen in m-Stellung zu CO_2H) eine sofortige. Andererseits scheint eine große Zahl von Methoxylgruppen die Esterbildung zu begünstigen, da der entsprechende Destillationsanteil bei der Nitrotrimethylgallussäure eine weit größere Esterausbeute lieferte. Das Verhalten der Di- u. Mononitroanissäure zeigt, daß die Anwesenheit einer größeren Zahl von Nitrogruppen bei gleicher Stellung den Zerfall des Säuremoleküls unverhältnismäßig stark beschleunigt. — Im Gegensatz zu den nitrierten Äthersäuren erwiesen sich die keine NO_2-Gruppen enthaltenden Methoxysäuren als im Vakuum unzers. flüchtig. Bei Dest. unter Atmosphärendruck (eventuell nach längerem Erhitzen unter Rückfluß) erfolgte hingegen stets Zers., bezw. Umwandlung. Um den Einfluß der Stellung der Methoxygruppe nachzuweisen, wurden die 3 Monomethoxybenzoesäuren untersucht. Die Esterbildung geht am raschesten und in bester Ausbeute bei o-Stellung der OCH_3-Gruppe vor sich, während bei m- oder p-Stellung diese Umwandlung sehr langsam u. in sehr geringem Maß erfolgt. Die m-Methoxybenzoesäure ist noch beständiger als die p-Verb. Bei der o-Methoxybenzoesäure erfolgt neben der dimolekularen B. des Ätheresters auch die monomolekulare eines Oxyesters, indem die Methylgruppe innerhalb des Moleküls vom Hydroxyl- zum Carboxylrest wandert. Ein Vergleich zwischen Methylsalicylsäure und Trimethylgallussäure zeigt, daß die o-Stellung des Methoxyls weit mehr als die große Zahl von nicht o-ständigen OCH_3-Gruppen die Esterbildung beschleunigt, daß aber die Ausbeute an dem durch dimolekulare Rk. entstandenen Ester durch die größere Zahl gesteigert wird.

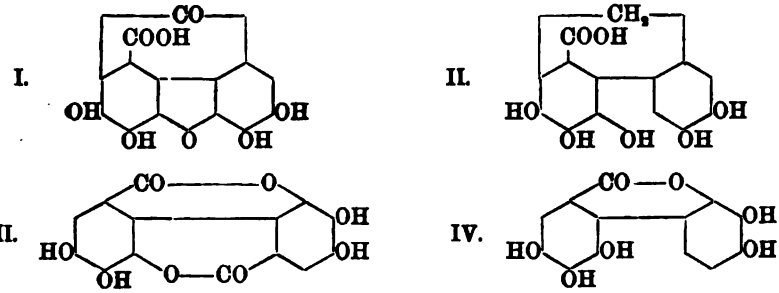
Das Entmethylierungsprod. kann bei den Monomethoxybenzoesäuren, sobald mit der Wanderung des CH_3 zugleich CO_2-Abspaltung erfolgte, nur Phenol sein, und dieses wurde in allen Fällen auch in geringer Menge nachgewiesen. Bei den anderen untersuchten SS. sind die in Alkali l. Destillationsprodd. noch größtenteils unaufgeklärt. Dinitroanissäure liefert Dinitro-p-oxybenzoesäure, Nitroanissäure wahrscheinlich o-Nitrophenol.

Zur Darst. der Nitrotrimethylgallussäure geht man aus vom Gallussäureäthylester. Dieser gibt mit Dimethylsulfat und KOH *Trimethylgallussäureäthylester*, $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2C_2H_5$; weiße Blätter (aus wenig verd. A.), F. 53—57°; unl. in W. durch Nitrierung nach HAMBURG (Monatshefte f. Chemie **19**. 599; C. **99**. I. 425) entsteht *Nitrotrimethylgallussäureäthylester*, $C_6H{\cdot}NO_2(OCH_3)_3CO_2C_2H_5$ (gelbliche Krystalle aus verd. A., F. 68—70°), aus dem man durch Verseifung die *Nitrotrimethylgallussäure*, $C_6H{\cdot}NO_2(OCH_3)_3CO_2H$, erhält; Krystalle aus verd. A.), F. 164°; wl. in h. W. u. Bzl., ll. in A. und Ä. — Bei der Vakuumdest. (17 mm) spaltet die S. bei

Digitized by Google

ca. 150° ziemlich heftig CO_2 ab und liefert bei 212—217° ein zähes, dunkelgelbes Destillat, dessen alkaliunl. Teil (23,30% des Ausgangsmaterial) *Nitrotrimethylgallussäuremethylester* ist. Das in Alkali lösliche Prod. (ca. 5% des Ausgangsmaterials) ist ein bald erstarrendes, dunkles Öl von intensivem Teergeruch. — *Dinitroanissäure* gibt bei 12 mm u. 135—202° unter lebhafter Abspaltung von CO_2 ein zähes, dickflüssiges Destillat, aus dessen alkaliunl. Teil (22% der S.) *Dinitroanissäuremethylester*, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)(CO_2CH_3)$, isoliert wurde; gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 55—61°. Die alkal. Lsg. enthält *Dinitro-p-oxybenzoesäure*, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H$; dunkelgelbes Pulver (aus verd. A.), zers. sich bei 230—240°. — *Nitroanissäure* zers. sich bei Atmosphärendruck so weitgehend, daß keine faßbaren Prodd. isoliert werden können, destilliert dagegen in sehr gutem Vakuum nahezu unzers.; bei schwächerem Vakuum u. Erhitzung unter Rückfluß erhält man ein teilweise in Alkali unl. Destillat, dessen Menge mit steigender Temperatur rasch abnimmt. — *Nitroanissäuremethylester*, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)(CO_2CH_3)$, F. 109—110° (aus verd. A.). Aus dem alkalilösl. Teil konnten in einzelnen Fällen gelbliche Nadeln isoliert werden, wahrscheinlich o-Nitrophenol. — *Trimethylgallussäure* wurde bei Atmosphärendruck 4½ Stde. unter Rückfluß bis 215° erhitzt (schwache CO_2-Abspaltung), dann bei 15 mm Dest. (170—195°); in Alkali unl. *Trimethylgallussäuremethylester*, F. 81°; alkalilösl. ca. 10%. — *Methylsalicylsäure* geht im Vakuum selbst nach andauerndem Erhitzen unzers. über, zers. sich aber bei Atmosphärendruck weitgehend; das alkaliunl. Dest. ist ein Gemisch von Salicyl- und *Methylsalicylsäuremethylester*, der in Alkali l. Teil enthält Phenol u. unzers. Methylsalicylsäure. — *m-Methoxybenzoesäure* gibt nach 18-stdg. Erhitzen unter Atmosphärendruck bis ca. 240° etwa 17% *m-Methoxybenzoesäuremethylester*. — Aus *Anissäure* entsteht hauptsächlich Anisol und wenig *Anissäuremethylester*, F. 45°. (Monatshefte f. Chemie **29**. 139—55. 21/3. 1908. [21/11.* 1907.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

M. Nierenstein, *Über Glaukohydroellagsäure.* Während die von BARTH und GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1237 [1879]), sowie von GOLDSCHMIDT und JAHODA (Monatshefte f. Chemie **13**. 51; C. **92**. I. 777) vorgeschlagene Ellagsäureformel I. die B. von Glaukohydroellagsäure II. bei der Reduktion zuläßt, ist

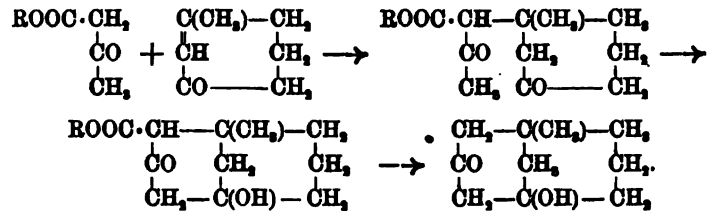


dies bei der Annahme der Ellagsäureformel III. von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 212; C. **1903**. I. 456) ausgeschlossen. Vf. hat in der Voraussetzung, daß die Reduktion möglicherweise im Sinne der beim Tannin beobachteten Richtung, d. h. unter B. von Leukotannin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 77; C. **1908**. I. 824) verlaufe, die Glaukohydroellagsäure einer näheren Unters. unterworfen und gefunden, daß sich bei der *Reduktion von Ellagsäure mit Natriumamalgam* nur *Pentaoxydiphenylmethylolid*, $C_{13}H_8O_7$ (IV.) (vgl. PERKIN und NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London **87**. 1420; C. **1905**. II. 1589), bildet, so daß die Glaukohydro-

Digitized by Google

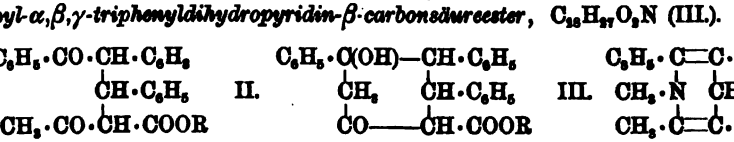
ellagsäure zu streichen ist. — *Pentabenzoyloxydiphenylmethylolid*, $C_{18}H_8O_7(C_7H_5O)_5$, B. beim Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg., farblose Schuppen aus A. und Nitrobenzol, F. 260—262°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1649—50. 23/5. [8/5.] Liverpool. University.) BUSCH.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der 1,5-Diketone.* (Dritte Mitteilung.) *Über die Umlagerung von 1,5-Diketonen in cyclische Ketonalkohole und über die Synthese bicyclischer Ketonalkohole mit Brückenbindung.* (Forts. von LIEBIGS Ann. **332**. 1; C. **1904**. I. 1563.) Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 225; C. **1903**. I. 514; **1904**. I. 1605) gefunden, daß die 1,5-Diketone durch eine große Neigung zur intramolekularen Aldolkondensation ausgezeichnet sind u. sich infolge dessen zum Aufbau bicyclischer Systeme mit sogen. Brückenbindung eignen. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die betreffenden Resultate der bisherigen Arbeiten. Die neue Methode zur Synthese bicyclischer Ketonalkohole mit Brückenbindung zerfällt in drei Phasen: 1. Durch Anlagerung von Acetessigester an α,β-ungesättigte Cyclohexenone entstehen (semicyclische) 1,5-Diketone, die das eine Carbonyl im Ringe, das andere in der Seitenkette enthalten. 2. Diese lagern sich unter B. einer „Brücke" um. 3. Die aus dem Acetessigester stammende Carbäthoxylgruppe wird eliminiert:



Die entstehenden bicyclischen Ketonalkohole sind im Gegensatz zu den einfachen monocyclischen außerordentlich beständig.

Experimenteller Teil. I. Über die Umlagerung des Desoxybenzoinbenzalacetessigesters in einen cyclischen Ketonalkohol. (Gemeinsam mit **Richard Ehrenstein**.) *Desoxybenzoinbenzalacetessigester* (*α-Acetyl-β,γ-diphenyl-γ-benzoylbuttersäureester*), $C_{37}H_{32}O_4$ (I.). Aus 3,9 g Desoxybenzoin u. 4,4 g Benzalacetessigester in 9 ccm absol. A. mit 0,4 g Na in 15 ccm A. bei gewöhnlicher Temperatur. Das entstehende weiße Na-Salz, $C_{37}H_{33}O_4Na$, wird mit eiskaltem Ä. und eiskalter verd. H_2SO_4 geschüttelt und die äth. Lsg. bei 18—20° im Vakuum eingedunstet. Zähes, gelbliches Öl. Gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Lagert sich beim Stehen langsam, bei Ggw. von A. schnell um zu *3,4,5-Triphenylcyclohexanol-3-on-1-carbonsäureester-6*, $C_{37}H_{32}O_4$ (II.). Krystalle vom F. 123°. Wird beim Kochen mit A. teilweise enolisiert. Die beim Schütteln mit Natriumäthylatlsg. und Ansäuern mit k. verd. H_2SO_4 entstehende *Enolform* bildet ein zähes Öl. — *Na-Dimethyl-α,β,γ-triphenyldihydropyridin-β-carbonsäureester*, $C_{16}H_{27}O_2N$ (III.). Aus 6 g

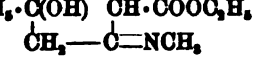


Desoxybenzoinbenzalacetessigesternatriumsalz und 2 g Methylaminchlorhydrat in alkoh. Methylaminlsg. Gelbe, amorphe M. aus A. + W. F. 88°. Beständig gegen Mineralsäuren. — *1-Methylimino-3,4,5-triphenylcyclohexanol-3-carbonsäureester-6*, $C_{32}H_{29}O_2N$ (IV.). Aus 1,2 g Triphenylcyclohexanoloncarbonsäureester beim Stehen

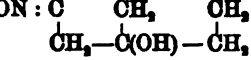
Digitized by Google

mit alkoh. Methylaminlsg. Weiße, amorphe M. F. 108°; ll. in A., l. in Ä., wl. in Lg. Wird durch Mineralsäuren gespalten.

II. Über bicyclische Alkoholbasen mit Brückenbindung. (Gemeinsam mit Max Jahr.) *Oxime des 1-Methylbicyclo-1,3,3-nonan-5-ol-7-ons* (V.). Aus 50,4 g



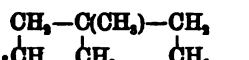
IV.



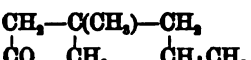
V.

Methylbicyclononanolon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1671; C. **1904**. I. 1606) und 45 g Hydroxylaminchlorhydrat in 425 ccm A. und 150 g 33%iger Natronlauge auf dem Wasserbad. Beim Ansäuern mit Eg. scheidet sich das *α-Oxim* ab. Das *β-Oxim* wird durch Ausäthern gewonnen. *α-Oxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Krystalle aus Bzl. F. 201°; unl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., weniger l. in Bzl. Farblose Prismen mit Krystallbenzol. — *β-Oxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Weiße, prismatische Nadeln aus Bzl. F. 145°. — *1-Methyl-7-aminobicyclo-1,3,3-nonan-5-ol* (VI.). Jedes der beiden Oxime liefert eine besondere Aminbase. — *α-Amin*, $C_{10}H_{19}ON$. Aus 4 g α-Oxim in 200 ccm sd. A. durch Reduktion mit 6,6 g Natrium. Farblose, prismatische Nädelchen aus Bzl. F. 202—204°; ll. in W. und A., zwl. in Bzl. und Ä., swl. in Lg. Flüchtig mit Wasserdampf. — *β-Amin*, $C_{10}H_{19}ON$. Aus 17 g β-Oxim durch Reduktion mit 27,6 g Natrium. Farblose Oktaeder aus Bzl. F. 86—87°; ll. in W. Von ähnlichen Eigenschaften wie die α-Base. — Derivate des β-Amins. Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}ON, HCl$. Farblose Nädelchen aus Aceton. F. 272—275° unter Zers.; sll. in W. — Pikrat, $C_{16}H_{22}O_8N_4$. Gelbe Krystalle aus A. Zers. sich bei 238°; l. in A. und Ä., swl. in W. — Pikrolonat, $C_{20}H_{27}O_9N_5$; swl. in A. Hellgelbe Krystalle. Zers. sich bei 285—286°. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{26}ONJ$. Mit Jodmethyl u. Natriummethylat. Farblose Krystalle aus A. Zers. sich bei ca. 278°.

1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan-5-ol-7-on, $C_{11}H_{18}O_2$ (VII.). Aus Dimethylcyclo-

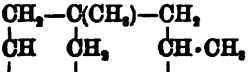


VI.

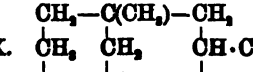


VII.

hexenon (124 g), Acetessigester (260 g) und 1000 ccm Natriumäthylatlsg. (23 g Na) beim Sieden (48 Stdn.), dann wird mit 270 g KOH in 1350 ccm W. noch 18 Stdn. gekocht. Zähes Öl. $Kp._{9-10}$ 160—205° (korr.). Scheidet allmählich Krystalle ab. Weiße Nadeln aus niedrigsd. Lg. F. 85°. $Kp._{9-10}$ 160—170°; swl. in W. Flüchtig mit Wasserdampf; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., zwl. in Lg. — *1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan-5,7-diol*, $C_{11}H_{20}O_2$ (VIII.). Aus 18,2 g des vorstehenden Ketonalkohols in 600 ccm absol. A. durch Reduktion mit 46 g Na. Blätterige Krystalle aus Bzl. F. 195°; sll. in A., wl. in Bzl., swl. in W., Ä. und Lg. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — *1,3-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonan*, $C_{11}H_{20}$ (IX.). Aus 3 g Dimethylbicyclo-



VIII.

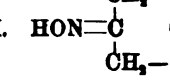


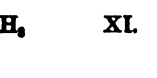
IX.

nonanolon, 28 g Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) u. 1,6 g amorphem Phosphor im mit CO_2 gefülltem Rohr bei 200° (18 Stdn.) u. dann bei 240—250° (6 Stdn.). Farblose, bewegliche Fl. $Kp._{750}$ 195—200° (korr.). — *Oxime des Dimethylbicyclononanolons* (X.). Aus 54,6 g des Ketonalkohols mit 45 g Hydroxylaminchlorhydrat und 48 g NaOH wie oben. Das α-Oxim scheidet sich beim Ansäuern mit Eg. ab; das β-Oxim wird ausgeäthert. — *α-Oxim*, $C_{11}H_{19}O_2N$. Farblose, prismatische Krystalle aus

Digitized by Google

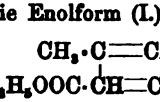
Bzl. F. 186—187° unter Zers.; ll. in A., swl. in Ä. u. Bzl., swl. in Lg. u. W. — *β-Oxim*, $C_{11}H_{19}O_2N$. Leichter l. in W. Farblose Prismen (mit Krystallbenzol?) aus Bzl. F. nach dem Trocknen bei 85° 140—141°. Sehr hygroskopisch. — *1,3-Dimethyl-7-aminobicyclo-1,3,3-nonan-5-ol* (XI.). Jedes der beiden Oxime liefert eine

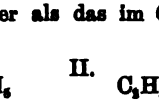
X. 

XI. 

besondere Aminbase. — *α-Amin*, $C_{11}H_{21}ON$. Aus 4 g *α*-Oxim in A. durch Reduktion mit 6 g Na. Weiße Blättchen mit Krystallbenzol aus viel Bzl. F. 203—204°; ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., swl. in W. — *β-Amin*, $C_{11}H_{21}ON$. Aus 18,3 g *β*-Oxim in 400 ccm A. Durch Reduktion mit 27,6 g Natrium. Weiße Nädelchen aus Bzl. F. 155°; ll. in A. u. Ä., swl. in Bzl., swl. in Lg., l. in h. W. Flüchtig mit Wasserdampf. — Derivate des *β*-Amins. Chlorhydrat, $C_{11}H_{21}ON$, HCl. Hygroskopische Krystalle aus A. + Ä. Zers. sich bei 265—268°; sll. in W. und A., unl. in Ä. — Pikrat, $C_{17}H_{24}O_8N_4$. Gelbrote Krystalle aus A. F. 225—227° unter Zers. — Pikrolonat, $C_{21}H_{29}O_6N_5$. Gelbrot. Zersetzt sich bei 274—275°. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{28}ONJ$. Nd. aus A. + Ä. Zers. sich bei 220—223°; sll. in W. und A., unl. in Ä. (Liebigs Ann. **360**. 265—88. 5/5. [27/1.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Paul Rabe, *Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen.* (4. Abhandlung.) *Über die desmotropen Formen des Methylcyclohexenondicarbonsäureesters.* (Forts. von Liebigs Ann. **342**. 328; C. **1905**. II. 1791.) Der *Methylcyclohexenondicarbonsäureester* stellt in rohem Zustande ein Öl dar, das bei langem Stehen bei 0° 15—20% einer festen Substanz abscheidet. Sowohl diese als auch der ölige Rückstand geben $FeCl_3$-Rk. Der feste Ester gibt ein Na-Salz, aus dem er quantitativ zurückgewonnen werden kann. Der ölige Ester kann über das Na-Salz oder durch organische Basen in den festen Ester verwandelt werden, und beide Ester geben mit Ketonreagenzien die gleichen Produkte. Danach ist der feste Ester als die Enolform (I.), der ölige Ester als das im Gleichgewicht befindliche allelo-

I. 

II. 

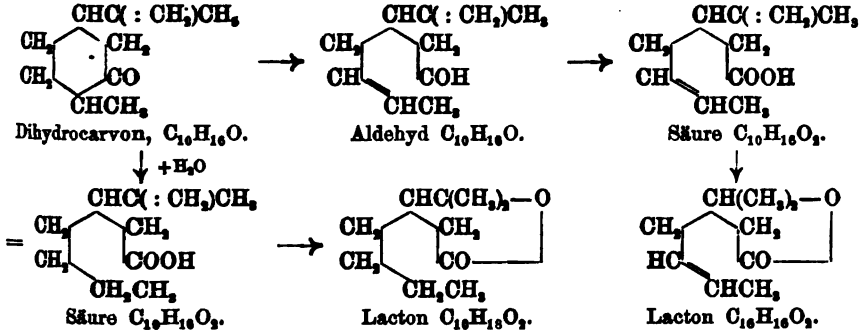
trope Gemisch der Ketoform (II.) mit der Enolform anzusehen. Die reine Ketoform ließ sich nicht erhalten. Beide Formen sd. bei der gleichen Temp., indem sich stets etwa 20% der einen Form in die andere umwandeln. Ihre Umwandlungsgeschwindigkeiten sind demnach annähernd von der gleichen Größenordnung und selbst in der Siedehitze nur klein. Es ist dies der erste Fall von bewiesener *Desmotropie in Dampfform.*

Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von **D. Spence u. R. Ehrenstein.**) *3-Methylcyclohexen-2-on-1-dicarbonsäureester-4,6* wurde dargestellt, indem 240 g Methylcyclohexanolondicarbonsäureester und 400 ccm einer 13%igen äth. Salzlsg. 2 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen wurden. Rotbraunes Öl. — *Enolform*, $C_{13}H_{18}O_5$ (I.). Farblose Nädelchen aus 60%igem A. oder aus wenig Lg. F. bei raschem Erhitzen 72°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt rotviolette Färbung. — *Ketoform*, $C_{13}H_{18}O_5$ (II.) (gemischt mit Enolform). Hellgelbes Öl, $D.^{20}_4$ 1,1687, Brechungsexponent n_D^{20} = 1,4885, Mol.-Refr. M_D = 62,68. Beide Formen destillieren bei 17 mm Druck bei ca. 200° unter partieller Umwandlung (s. oben). Der ölige Ester verwandelt sich beim Stehen mit Piperidin oder Tripropylamin in die Enolform. — Na-Salz der Enolform, $C_{13}H_{17}O_5Na$. Weißes Salz, das beim Schütteln mit eiskalter verd. H_2SO_4 und Ä. das Enol liefert. —

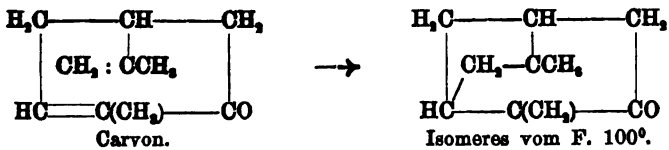
Digitized by Google

p-Nitrophenylhydrason, $C_{12}H_{13}O_5N_3$. Aus 1,25 g Ester und 0,75 g p-Nitrophenylhydrazin in 35 ccm A. bei 5-tägigem Stehen. Dunkelgelb, F. 165°. — *Semicarbason*, $C_{14}H_{21}O_5N_3$. Aus 1,25 g Ester, 0,55 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,45 g geschm. Natriumacetat in 6 ccm W. u. 10 ccm A. Weiße Nadeln, F. 162—164° unter Zers. (LIEBIGS Ann. **360**. 289—98. 5/5. [5/3.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen*. XII. Mitteilung. (Vergl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 179; C. **1908**. I. 1460.) *Carvon* und *Dihydrocarvon* verhalten sich im Lichte verschieden; die Dihydroverb. entspricht in ihrem Verhalten den anderen Cycloketonen, das Carvon dagegen erleidet keine Hydrolyse. — I. Eine Lsg. von 300 g *Dihydrocarvon*, D. 0,929, Kp.$_8$ 75°, Drehungsvermögen —17°, in 650 ccm absol. A. + 300 ccm W. erlitt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine Hydrolyse, die, analog den Erfahrungen beim o-Methylcyclohexanon, dem folgenden Schema entsprechen dürfte:



Die *Säure* $C_{10}H_{16}O_2$ bildet eine ölige Fl. von schwachem Geruch, Kp.$_{12}$ 135 bis 137°, Kp.$_{758}$ 254,5°. Liefert beim Kochen mit H_2SO_4, mit dem gleichen Volumen W. verd., nach FITTIG und HJELT das *Lacton* gleicher Zus., Kp. 264—265°. Der gleichzeitig entstandene Aldehyd wurde nach ANGELI mittels PILOTYscher S. in die entsprechende Hydroxamsäure, Öl, verwandelt (Cu-Salz, grüner Nd.). Anstatt der dem Aldehyd entsprechenden S. $C_{10}H_{16}O_2$ ließ sich nur das zugehörige *Lacton* $C_{10}H_{16}O_2$, Öl, Kp. 226—229°, isolieren. Alle diese hydrolytischen Spaltungsprodd. des Dihydrocarvons bedürfen natürlich noch der näheren Erforschung und Begründung ihrer Konstitution. — II. **Verhalten des Carvons.** 700 g Carvon wurden, in dem doppelten Volumen A., verd. mit der Hälfte W., dem Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei wurden, je nach den Versuchsbedingungen, 34—68% Harz erhalten, ferner neben unverändertem Carvon ein campherähnliches *Isomeres*, F. 100°, Kp. 206,5°, dessen B. wohl durch intramolekulare Polymerisation auf Kosten der beiden Doppelbindungen analog etwa der Umwandlung von Zinksäuren in Truxillsäuren zu erklären ist, nach dem Schema:



Dieses Isomere, l. in den gewöhnlichen Solvensien, in alkoh. oder essigsaurer Lsg. gegen $KMnO_4$ beständig, ergab in Eg. das gleiche Mol.-Gew. wie Carvon. Derivate: *Oxim*, $C_{10}H_{14}NOH$, monokline (BOERIS) Krystalle (aus PAe.), F. 126—128°,

Digitized by Google

ll. in den üblichen Solvenzien; a : b : c = 1,1057 : 1 : 0,6233, β = 67° 36′. Beobachtete Formen: {100} {110} {001} {201} {$\bar{1}$11}. *Semicarbason*, $C_{11}H_{17}ON_3$, Prismen (aus A.), F. 239°. Die Ausbeute betrug an dem Carvonisomeren etwa 6,2%, während daneben noch die B. anderer, nicht näher aufgeklärter Verbb. zu beobachten war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1928—35. 12/6. [13/5.] Bologna; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 576—82. 3/5.) ROTH-Cöthen.

Walter Noel Hartley, *Das Absorptionsspektrum des Camphers.* BALY, MARSDEN und STEWART (Journ. Chem. Soc. London **89**. 966; C. **1906**. II. 494) haben ein Absorptionsspektrum des Camphers beschrieben, das sich bei der Nachprüfung im wesentlichen als richtig erweist. Der Absorptionsstreifen ist aber nur in konz. Lsg. zu beobachten, so daß es erklärlich ist, daß Vf. den Campher früher (Journ. Chem. Soc. London **39**. 153) für diactin gehalten hat. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 120; Journ. Chem. Soc. London **93**. 961—65. Mai. Dublin. Royal College of Science.) FRANZ.

M. Tiffeneau, *Mechanismus der Ringschließung in der Geraniumsäurereihe; Synthese und Struktur des Dihydromyrcens.* Die B. von α- und β-Derivaten durch Isomerisierung der Geraniumsäureverbb. hat TIEMANN zu der Annahme veranlaßt, daß diese Ringschließung durch aufeinanderfolgende Anlagerung und Abspaltung von 2 Mol. W. erfolgt, während nach BARBIER und BOUVEAULT bereits eine OH-Gruppe zur Ringschließung genügt:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3):CH\cdot COOH \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2C\boxed{OH}\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_2)(OH)\cdot\overset{*}{C}H\boxed{H}\cdot COOH.$$

Die zur Ringschließung nicht verwendete OH-Gruppe könnte also mit dem H-Atom des einen oder anderen v. C-Atoms austreten und so zur B. der beiden Isomeren Veranlassung geben. Vf. hat zur Aufklärung dieser Frage die Isomerisierung der Geraniumsäurederivate studiert, bei welchen die H-Atome des *C-Atoms durch eine oder zwei Methylgruppen substituiert sind.

I. Methylgeraniumsäurereihe; Synthese des Dihydromyrcens: Durch Kondensation des natürlichen *Methylheptenons* mit α-Brompropionsäureäthylester oder α-Chlorpropionsäureäthyl- oder -amylester in Ggw. von Zn oder Mg entstehen die Ester der *Oxydihydro-α-methylgeraniumsäure* (*Trimethyl-2,3,7-octen-6-ol-3-säure-1*), $(CH_3)_2C:CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$. *Äthylester*, $Kp._{15}$ 145—146°, D.° 0,9694; *Amylester*, $Kp._{14}$ 175—185° unter teilweiser Wasserabspaltung, D.° 0,953. Beide Ester gehen unter dem Einfluß von Acetylchlorid in die korrespondierenden *α-Methylgeraniumsäureester* über; *Äthylester*, Kp. 239—240°, D.° 0,9259; *Amylester*, Kp. 275—277°, D.° 0,9134. Durch Verseifen dieser Ester gelangt man zur *α-Methylgeraniumsäure* (*Trimethyl-2,3,7-octadien-2,6-säure*), $(CH_3)_2C:CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot COOH$, $Kp._{18}$ 156—158°, D.° 0,964. Diese S. geht bei der langsamen Dest. unter gewöhnlichem Druck unter Verlust von CO_2 in das *Dihydromyrcen* von SEMMLER (*Dihydroocimen* von ENKLAAR), $(CH_3)_2C:CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$ (*Dimethyl-2,6-octadien-2,6*), über; $Kp._{750}$ 165—167°, D.° 0,7916, $D.^{14,4}$ 0,7811, $n_D^{14,8}$ = 1,45102, Mol.-Refr. 46,97, ber. 47,27, bildet ein Tetrabromid vom F. 88°.

Bei dem Methylgeraniumsäureamylester erfolgt durch H_2SO_4 eine Isomerisierung nicht, wohl aber bei der Methylgeraniumsäure selbst, die in eine *cyclische Säure* vom $Kp._{11}$ 155—158°, D.° 1,0071, übergeht. Letztere S. verliert bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck CO_2 u. bildet *Cyclodihydromyrcen* (SEMMLER), $Kp._{770}$ 168—170°, D.° 0,8325, $D.^{14,0}$ 0,8217, $n_D^{14,0}$ = 1,460, Mol.-Refr. 45,99, ber. 45,56, fixiert nur 2 Atome Brom.

Digitized by Google

II. Dimethylgeraniumsäurereihe: Durch Kondensation von Methylheptenon mit Bromisobuttersäureäthylester erhält man den *Äthylester der Oxydihydro-α,α-dimethylgeraniumsäure*, $Kp._{14}$ 160—163°, $D.^{0}$ 0,9644, der unter dem Einfluß von Acetylchlorid in den *α,α-Dimethylgeraniumsäureäthylester*, Kp. 248—251°, $D.^{0}$ 0,9208, n_D = 1,4609, übergeht. *α,α-Dimethylgeraniumsäure*, $Kp._{15}$ 166—168°. Der Äthylester unterliegt in Ggw. von H_2SO_4 keiner Ringschließung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1153—55. [1/6.°]) DÜSTERBEHN.

Samuel Shrowder Pickles, *Die Bestandteile des Origanumöls von Cypern. Isolierung eines neuen Terpens (Origanen)*. Das goldbraune Origanumöl von Cypern färbt sich an der Luft schnell dunkel; es hat einen angenehmen Geruch, brennenden Geschmack, $D.^{15}_{15}$ 0,967 u. α_D = +0° 12′ (im 1 dm-Rohr) und mischt sich mit einem oder mehr Volumen 80 %ig. A. Bei der Behandlung des Öles mit einer wss. Sodalsg. löst sich nur eine geringe Menge einer S. mit dem Geruch der Isobuttersäure. Aldehyde und Ketone sind nicht vorhanden. Dagegen enthält das Öl 84% Phenole, die ihm durch 5%ig. Natronlauge (2 l auf 400 g Öl) entzogen werden; das aus der alkal. Lsg. abgeschiedene Phenol erweist sich als fast reines *Carvacrol*. Dieses läßt sich aus der alkal. Lsg. ausäthern; aus der so behandelten Lsg. läßt sich durch SS. eine sehr geringe Menge eines zweiten *Phenols*, $C_{11}H_{16}O_2$, abscheiden, das durch $FeCl_3$ rot gefärbt wird und vielleicht ein Oxymethoxycymol ist. Der neutrale Teil des Öles läßt sich bei 15 mm in 3 Fraktionen zerlegen, die bis 80° sd. enthält ein neues Terpen, Origanen genannt, Cymol und einen weiteren KW-stoff $C_{10}H_{16}$, die bis 125° sd. einen Terpenalkohol; aus der kleinen noch höher sd. konnte kein einheitliches Material isoliert werden. Origanen wird von den beiden anderen KW-stoffen durch weitere Fraktionierung abgetrennt.

Origanen, $C_{10}H_{16}$, farbloses Öl, $Kp._{750}$ 160—164°, $Kp._{15—20}$ 65—69°, $D.^{16}$ 0,847, α_D = +1°50′ (1 dm-Rohr), n_D = 1,480. — *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}ONCl$, aus 3 ccm Origanen, in Methylalkohol und etwas Eg. gel., 4 ccm Amylnitrit und 2 ccm Salzsäure bei −10°, farblose Nadeln, F. 91—94° (Zers.), wenig beständig; gibt, in A. gel., mit Benzylamin das *Nitrolbenzylamin*, $C_{17}H_{24}ON_2$ = $C_{10}H_{15}(:NOH)\cdot NH\cdot C_7H_7$, Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 104—105°. — Analog entsteht das *Nitrolpiperidid*, $C_{15}H_{26}ON_2$ = $C_{10}H_{15}(:NOH)\cdot NC_5H_{10}$, farblose Nadeln aus A., F. 198°. — *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, aus dem KW-stoff beim Einleiten von trockenem HCl in die Lsg. in Eg., farbloses Öl, $D.^{18}$ 0,992. — *Dibromid* entsteht bei der Einw. von Brom auf den KW-stoff, der nur 2 Br zu addieren vermag; alkoh. KOH verwandelt das Dibromid in p-Cymol. — *Hydrobromid*, $C_{10}H_{17}Br$, aus dem KW-stoff beim Erhitzen mit HBr in Eg. auf 130°, gelbes Öl. — Verd. H_2SO_4 verwandelt Origanen in Terpinhydrat; bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht Bernsteinsäure. Diese Umwandlungen des neuen Terpens lassen sich am besten erklären, wenn man ihm die Formel des *$\Delta^{1,8}$-p-Menthadiens* gibt; nur für die B. des Terpinhydrats müßte dann eine Umlagerung angenommen werden. (Wegen eines anderen KW-stoffs dieser Formel siehe HARRIES, LIEBIGS Ann. **328**. 322; C. **1903**. II. 1062).

Der bei 69—80° unter 15—20 mm sd. Anteil der ersten Fraktion wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert; die bei 174—176° erhaltene Fraktion wird mit Eg. gemischt und unter Kühlung mit trockenem HCl behandelt; destilliert man nun das Prod. bei 13 mm, so geht bei 70—80° p-Cymol über, das durch Oxydation zu p-Oxyisopropylbenzoesäure identifiziert wurde. Durch die Einw. von HCl auf diese Fraktion ist ein Terpendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}\cdot 2HCl$, entstanden, dessen Stammverb. nicht ermittelt werden konnte. — Aus der zweiten Fraktion läßt sich ein dem Terpinol ähnlicher *Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$, $Kp._{10—15}$ 110—120°, $D.^{14}$ 0,934, α_D = −4° (1 dm-Rohr) isolieren, der beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht; mit Phenylisocyanat oder Phthalsäureanhydrid tritt keine Rk. ein;

Digitized by Google

ebenso erhält man durch HJ kein festes Prod. Der Gehalt des Öles an KW-stoffen beträgt 11%, an Terpenalkoholen 3,5%. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 91. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 862—76. Mai. South Kensington. Imperial Inst.)

FRANZ.

A. Engel, *Über den Kongo-Kopal und über den Benguela-Kopal (weiß).* I. Kongo-Kopal. Unregelmäßige Stücke von gelblicher bis braunrötlicher Farbe, glasigem Bruch und schwach kopaivabalsamartigem Geruch, F. 105—175°, frei von N und S, l. in Ä. zu 55, in A. zu 48, in Aceton zu 28, in Holzgeist zu 33, in Amylalkohol zu 80, in Chlf. zu 24, in PAe. zu 15, in Bzl. zu 26, in A.-Ä. zu 85%, wl. in CCl_4 u. Terpentinöl, SZ. direkt 117,7, indirekt 124,8, VZ. k. nach 24 Stdn. 138,6, h. nach 1 Stde. 152,6, nach 2 Stdn. 149,2. Etwa 60% des fein pulverisierten Kopals lösten sich in Ä., der Rest, bis auf geringe Verunreinigungen, in Ä.-A. Die äth. Kopallsg. gab an 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. fast nichts ab. Durch 1%ig. Sodalsg. wurden der äth. Lsg. 48—50% einer Rohsäure entzogen, die durch alkoh. Bleiacetatlsg. in einen l. und einen unl. Anteil getrennt werden konnte. Der ein unl. Bleisalz liefernde Anteil, die *Kongokopalsäure*, $C_{19}H_{30}O_2$, eine einbasische Säure, bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 115—118°, l. in A., Ä., Holzgeist, Amylalkohol u. Pyridin, SZ. direkt 179,2—182, indirekt 180,6—182, VZ. k. 187,6—190,4, h. 191,8—196. Die von den SS. befreite äth. Lsg. lieferte noch 3—4% *äth. Öl*, wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. in der Hauptsache 165—168°, u. 5—6% *α-Kongokopaloresen*, eine gelbliche, zähe M., in A. und Ä. ll., in PAe. fast unl. — Die alkoh.-äth. Lsg. des in Ä. unl. Anteils wurde mit 1%ig. Kalilauge ausgeschüttelt und die resultierende Rohsäure mit Ä. behandelt, in dem sich die *Kongokopalolsäure*, $C_{22}H_{34}O_3 = C_{21}H_{33}O \cdot COOH$, löste. Die durch Ausschütteln der Lsg. mit Soda und Reinigen der Rohsäure über ihr Bleisalz in einer Ausbeute von 22% erhaltene S. bildet ein weißes, amorphes Pulver, F. 108—110°, l. in A., Ä. und Holzgeist, SZ. direkt 165,2—168, indirekt 168—170,8. In Ä. ungel. blieben ca. 12% *β-Kongokopaloresen*, $C_{32}H_{50}O_2$, weißes Pulver, F. 175—178°, beständig gegen 1- u. 5%ig. Kalilauge, unl. in Ä. und A., ll. in Ä.-A.

II. Benguela-Kopal (weiß). Ziemlich unreines Gemisch heller und dunkler Stücke von verschiedener Form, F. 106—158°, l. in Ä. zu 52, in A. zu 56, in Holzgeist zu 28, in Amylalkohol zu 72, in Aceton zu 36, in Chlf. zu 35, in Bzl. zu 24, in PAe. zu 12, in Ä.-A. zu 92%, SZ. direkt 112—114,8, indirekt 117,6—120,4, VZ. k. 117,6—123,2, h. 120,4—123,2. Der in Ä. l. Anteil lieferte 43—45% Rohsäure, darunter die ein in A. unl. Bleisalz bildende *Bengukopalsäure*, $C_{19}H_{30}O_2 = C_{18}H_{29} \cdot COOH$, weißes Pulver, F. 134—136°, SZ. direkt 189—190,4, indirekt 190,4—191,8, ferner 3—4% *äth. Öl*, Kp. 148—155°, und 4—5% zähes *α-Bengukopaloresen*. Die alkoh.-äth. Lsg. des in Ä. unl. Anteils lieferte 22% *Bengukopalolsäure*, $C_{21}H_{32}O_3 = C_{20}H_{31}O \cdot COOH$, weißes Pulver, F. 114—116°, l. in A., Ä., Chlf., Pyridin, bildet ein in A. unl. Bleisalz, SZ. direkt 172,2—173,6, indirekt 173,6—175, sowie 14—16% *β-Bengukopaloresen*, $C_{32}H_{50}O_2$, weißes Pulver, F. 192—196°, unl. in Ä. — Die Bengu-, Kongo- und Angokopalolsäuren sind homolog. (Arch. der Pharm. **246**. 293—305. 6/6. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

James Colquhoun Irvine und **David Mc Nicoll**, *Die Kondensation von Benzoin mit Methylalkohol.* Die weitere Unters. der bei der Darst. von Benzoinmethyläther nach dem Verf. von FISCHER entstehenden Nebenprodd. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1384; C. **1907**. II. 1243) hat ergeben, daß diese ausschließlich durch die Einw. von HCl-Gas auf die methylalkoh. Lsg. von Benzoin entstehen. Die Ausbeute an denselben kann durch Anwendung eines schnellen Gasstromes bei 10° gesteigert werden. Da nun beide Verbb. durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 in Dibenzoylstilben, F. 210—211°, übergeführt werden, müssen

Digitized by Google

sie Furanderivate sein. Bei dieser Rk. entsteht aber als Nebenprodukt die *Verb.* $C_{34}H_{30}O_7 = C_{30}H_{22}O_4(CH_3 \cdot CO)_2$, Krystalle aus Bzl. + Methylalkohol, F. 292°, welche keine Methoxylgruppen mehr enthält u. beim Erwärmen mit dem Reagens ebenfalls in Dibenzoylstilben übergeht. Hiernach erscheint die *Verb.* $C_{30}H_{22}O_4$ als ein *Dimethyläther des 2,3,5-Trioxytetraphenyltetrahydrofurans*, in dem die Methoxylgruppen vielleicht in 3 und 5 stehen (I.). Die *Verbindung* $C_{30}H_{24}O_3$ muß nun eine ähnliche Konstitution haben, da sie durch HCl und Methylalkohol unter Addition von CH_3OH in $C_{30}H_{22}O_4$ übergeht; und da sie sich gegen Brom als gesättigt erweist, muß sie *α,β-Dibenzoyl-α-methoxydibenzyl* (II.) sein. Beide Verbb.

I. $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot O \cdot C(OCH_3) \cdot C_6H_5$

II. $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot C(O)(O) \cdot C \cdot C_6H_5$

werden durch HJ zu Tetraphenylfuran und Desoxybenzoin reduziert; die Dest. mit Zinkstaub führt zu Stilben und Desoxybenzoin. Bei ihrer B. aus Benzoin ist Dibenzoylstilben als Zwischenprod. anzunehmen, aus dem sie durch stufenweise Anlagerung von $2\,CH_3OH$ hervorgehen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 119. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 950—58. Mai. St. Andrews Univ. St. Salvator u. Leonard College. Chem. Research Lab.) Franz.

Henry A. Miers und **Florence Isaac**, *Die spontane Krystallisation von Substanzen, die eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen bilden: Gemische von Naphthalin und β-Naphthol* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 384; C. **1908**. I. 1763). Die Konzentrationstemperaturkurve, Überlöslichkeitskurve, für sämtliche Gemische von *Naphthalin* und *β-Naphthol* ist fast eine gerade Verbindungslinie der Temperaturen spontaner Krystallisation der Bestandteile. Sie liegt ungefähr um 3° unterhalb der Schmelzpunktskurve. Die Gefrierpunktskurve der Gemische liegt etwas oberhalb der Schmelzpunktskurve, so daß z. B. eine geimpfte Schmelze von gleichen Teilen der Komponenten bei 102,6° zu erstarren beginnt und unter geeigneten Bedingungen bei 99,3° völlig fest wird (vgl. Bruni, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **7**. II. 138; C. **98**. II. 955). Naphthalin, β-Naphthol und ihre Mischkrystalle sind u. Mk. nicht zu unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 125. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 927—36. Mai. Oxford. Univ.-Museum. Mineral Departm.) Franz.

R. E. Lyons und **G. C. Bush**, *Über α-Dinaphthylselenid und -tellurid. α-Dinaphthylselenid*, $(C_{10}H_7)_2Se$. B. Ein Gemisch aus 4,5 g α-Dinaphthylquecksilber (F. 242°) u. 1,58 g fein gepulvertem Se erhitzt man in einem kleinen Anschützschen Kolben im Woodschen Metallbade bei 12 mm Druck ca. 12 Stdn. lang auf 190°. Die Einw. entspricht der Gleichung: $(C_{10}H_7)_2Hg + 2Se = (C_{10}H_7)_2Se + HgSe$. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird mit Wasserdampf dest. und aus dem Rückstande das Selenid mit Ä. extrahiert. Gelbe, glitzernde Blättchen (aus absol. A.), F. 114°. Der Luft u. dem Lichte ausgesetzt, zersetzt es sich (ebenso wie die nachstehend beschriebenen Selenide u. Telluride) schnell. Wird eine w. alkoh. Lsg. des Selenids mit der berechneten Menge Br versetzt, so scheidet sich nach mehrstdg. Stehen *α-Dinaphthylseleniddibromid*, $(C_{10}H_7)_2SeBr_2$, in fast quantitativer Ausbeute aus. Weiße Nädelchen (aus CS_2), F. 183°, l. in CS_2, Amylalkohol. Beim Kochen mit 15%ig. NaOH bleibt es unverändert, durch 25%ig. NaOH wird bei 90° Br abgespalten und Dinaphthylselenid zurückgebildet. Die B. eines Oxyds, wie bei den Bromiden des Diphenylselenids (Krafft u. Vorster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2819; C. **99**. I. 145) und des Diphenyltellurids (Krafft und Lyons, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1770; C. **94**. II. 369) findet nicht statt. — *α-Dinaphthylselenid-*

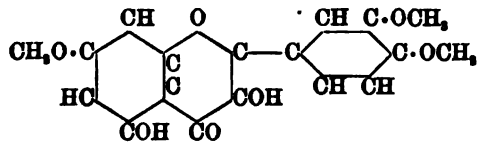
Digitized by Google

dichlorid, $(C_{10}H_7)_2SeCl_2$, entsteht als dicker, amorpher Nd., wenn man in eine äth. Lsg. des Selenids trocknes Chlor einleitet. Farblose Prismen (aus Xylol), F. 130°, unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg., CS_2, Amylalkohol, ll. in Xylol.

Auf analoge Weise wie das Selenid erhält man *α-Dinaphthyltellurid*, $(C_{10}H_7)_2Te$, glänzende, gelbbraune Blättchen (aus A.), F. 126,5°. Das Reaktionsgemisch darf nicht zu lange erhitzt werden (8 Stdn.) weil bei längerem Erhitzen ein gelbes Te-freies Nebenprod. (F. ca. 190°) entsteht, das A., Ä. u. anderen Lösungsmitteln eine starke Fluorescenz erteilt. — *α-Dinaphthyltelluriddibromid*, $(C_{10}H_7)_2TeBr_2$, citronengelbe Körner (aus CS_2), F. 244°, wl. in CS_2, unl. in Ä. — *α-Dinaphthyltelluriddichlorid*, $(C_{10}H_7)_2TeCl_2$, farblose Krystallkörner (aus Xylol), F. 265°, wl. in Xylol, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Auf analoge Weise, wie α-Dinaphthylseleniddichlorid wurden auch dargestellt: *Diphenyltelluriddichlorid*, $(C_6H_5)_2TeCl_2$, lange, weiße Prismen (aus Xylol), F. 160°, u. *β-Dinaphthylselenidichlorid*, $(C_{10}H_7)_2SeCl_2$, fast farblose Blättchen (aus CS_2), F. 146°.

Aus einer Zusammenstellung der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verbb. mit früher beschriebenen Sulfiden, Seleniden u. Telluriden ergibt sich, daß die FF. im allgemeinen, aber nicht immer, der Größe des Atomgewichtes entsprechen. In manchen Fällen sind die Veränderungen der FF. ganz unregelmäßig, und in einigen Fällen stehen sie in dem umgekehrten Verhältnis zueinander, wie zu erwarten wäre. So sind z. B. bei o-Tolylsulfid, -selenid und -tellurid die FF. 64, 62 u. 38°. Noch unregelmäßiger sind die FF. bei den Halogenadditionprodd. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 831—38. Mai. [März.] Bloomington. Indiana Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

A. Wunderlich, *Über das Fagopyrum-Rutin*. (Vgl. E. SCHMIDT, Arch. der Pharm. **246**. 214; C. **1908**. I. 1840.) Vf. weist experimentell nach, daß das Fagopyrum-Rutin identisch mit dem Rutin der Gartenraute ist. — Das von KÜRSTEN (Arch. der Pharm. **229**. 246; C. **91**. II. 136) zuerst dargestellte *Benzoylquercetin* krystallisiert aus h. Aceton in farblosen Nadeln vom F. 188—190°, die der Formel eines Pentabenzoylquercetins, $C_{15}H_5(C_7H_5O)_5O_7$, entsprechen. — Das nach den Angaben von WALIASCHKO (Arch. der Pharm. **242**. 241; C. **1904**. I. 1651) dargestellte *Trimethylquercetin*, gelbe Nadeln, F. 154°, liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge langsam Phloroglucinmonomethylether u. Veratrumsäure, so daß ihm unter Berücksichtigung der Regel von KOSTANECKI und DREHER, wonach die der CO-Gruppe v. OH-Gruppe nicht direkt methylierbar ist, die nebenstehende Konstitution zukommen dürfte. — *Diacetylderivat* des Trimethylquercetins, $C_{15}H_5(CH_3)_3\cdot(C_2H_3O)_2O_7$, farblose Krystalle, F. 170—171°. — Aus der Mutterlauge des Trimethylquercetins ließ sich ein *Monomethylquercetin*, $C_{15}H_5(CH_3)O_7 + 2H_2O$, blaßgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 238°, gewinnen, welches in verd.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine olivgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen rotgelben Nd., mit kons. Kalilauge ein unl. Prod. lieferte und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat in ein farbloses *Tetraacetylderivat* vom F. 156—157° überging. — Bei der Acetylierung durch Essigsäureanhydrid und Na-Acetat lieferte das *Rutin* ein amorphes, weißes *Nonacetylderivat*, F. 114—116° unter vorherigem (106°) Sintern, ll. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. — Die Verss., das Rutin zu benzoylieren oder mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin in Rk. zu bringen, mißlangen. Ebensowenig gelang eine Spaltung des Rutins mit Hilfe des



Digitized by Google

aus dem frischen, blühenden Kraut von Ruta graveolens dargestellten Enzyms. (Arch. der Pharm. **246**. 241—56. 6/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

A. Wunderlich, *Notiz über die Rhamnoside von Capparis spinosa und Globularia Alypum.* Über den ersten, das Cappern-Rutin betreffenden Teil der vorliegenden Abhandlung hat bereits E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. **246**. 214; C. **1908**. I. 1840) berichtet. — Das von R. TIEMANN (Arch. der Pharm. **241**. 297; C. **1903**. II. 514) aus den Blättern von Globularia Alypum isolierte *Globulariacitrin* dürfte, nach den vom Vf. erhaltenen Resultaten zu schließen, mit dem Rutin identisch sein. Neben diesem Rutin wurden in den Blättern von Globularia Alypum *Zimtsäure* und *Protocatechusäure* aufgefunden. (Arch. der Pharm. **246**. 256—59. 6/6. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Y. Asahina, *Über das Sakuranin, ein neues Glucosid der Rinde von Prunus Pseudo-Cerasus Lindl. var. Sieboldi Maxim.* Zur Darst. des Sakuranins extrahierte Vf. die zerkleinerte Rinde zweimal mit sd. W. in Ggw. von etwas $CaCO_3$, engte den Auszug bis zur Extraktkonsistenz ein, kochte je 300 g des Extraktes mit der zehnfachen Menge W. aus, versetzte die noch über 90° h. Abkochung mit 50 ccm Aluminiumsubacetatlsg., filtrierte den Nd. möglichst rasch ab und ließ das Filtrat krystallisieren. Ausbeute 1—3 g Rohglucosid pro 100 g Extrakt. Feine, weiße, bitter schmeckende, wasserfreie Nadeln aus absol. A. oder mit W. gesättigtem Essigester, Zus. $C_{22}H_{24}O_{10}$, F. 210—212°, sll. in 50—60%ig. A. und Pyridin, schwerer l. in stärkerem A., fast unl. in k. W. u. Ä., l. in Alkalien u. NH_3 mit intensiv gelber Farbe. Aus stark verd. A. krystallisiert das Sakuranin mit 4 Mol. Krystallwasser, sintert dann bei 190° u. schm. bei 207°; bei 100° wird die Verb. wieder wasserfrei. Die alkoh. Lsg. des Sakuranins lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab und wird durch $FeCl_3$ rein gelb gefärbt. Konz. H_2SO_4 färbt das Glucosid intensiv braun u. löst es dann mit gelber Farbe, rauchende HNO_3 färbt es anfangs schmutzig grün, weiterhin indigoblau. Wird Sakuranin mit Na-Amalgam u. W. erhitzt, die Fl. filtriert u. das Filtrat mit HCl versetzt, so entsteht ein in A. mit roter Farbe l. Nd. Bleiessig fällt die alkoh. oder wss. Sakuraninlsg. nicht. Das Sakuranin bildet ein amorphes *Tetraacetylderivat*, $C_{22}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{10}$, hellgelbes Pulver, erweicht bei 70°, schm. bei 80°, ll. in A., Bzl. u. Chlf., unl. in k. W., PAe. u. k. Alkalilauge u. ein krystallinisches *Tetrabenzoylderivat*, $C_{22}H_{20}(C_7H_5O)_4O_{10}$, weißes, mikrokrystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe., F. 227° unter vorherigem (220°) Sintern, sll. in Chlf., schwerer in A., Ä., Essigester und Bzn., unl. in k. Alkalilauge, färbt sich mit rauchender HNO_3 erst orangegelb, dann blau.

Beim Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 spaltet sich das Sakuranin gemäß der Gleichung: $C_{22}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{16}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$ in Traubenzucker und Sakuranetin. — *Sakuranetin*, $C_{16}H_{14}O_6$, farblose, geruch- u. geschmacklose Nadeln aus Bzl. oder Ä., F. 150°, ll. in A., Ä., Chlf., Essigester und Pyridin, swl. in sd. W., fast unl. in k. W., krystallisiert aus sd. W. oder stark verd. A. in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, F. gegen 70°, ll. in Alkalien u. NH_3 mit intensiv gelber Farbe. Wird durch rauchende HNO_3 intensiv indigoblau, weiterhin violett gefärbt. Beim Erhitzen mit Na-Amalgam u. W. u. Ansäuern der abfiltrierten Fl. mit HCl liefert das Sakuranetin einen in A. mit roter Farbe l. Nd. Das Sakuranetin enthält eine Methoxylgruppe. — *Monobenzoylderivat*, $C_{16}H_{13}(C_7H_5O)O_6$, weißes, krystallinisches Pulver aus Chlf. + PAe., F. 170°, ll. in Chlf., etwas l. in w. Eg., swl. in A., Ä., Essigester und Bzn., unl. in W., und k. Alkalilauge, färbt sich mit rauchender HNO_3 nach einiger Zeit hellblau. Das Acetylierungsprod. blieb eine weiche M. Durch Einw. von Brom auf Sakuranetin in Ggw. von Chlf. wurde ein in den üblichen Lösungsmitteln swl., in gelblichen Prismen krystallisierendes Bromderivat vom F. 217° erhalten. Bei der

Digitized by Google

Kalischmelze liefert das Sakuranetin Essigsäure, *p-Oxybenzoesäure* u. *Phloroglucin*, beim Kochen mit 30%ig. Kalilauge ebenfalls p-Oxybenzoesäure, Essigsäure (?) und ein (nicht näher charakterisiertes) Phloroglucinderivat. — Sakuranin ist den Unterss. Takahashis zufolge ein physiologisch unwirksamer Körper. — Die Rinde von Prunus Miqueliana Maxim. enthält kein Sakuranin. (Arch. der Pharm. **246**. 259 bis 272. 6/6. [29/2.] Tokyo. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

L. Bourdier, *Über das Verbenalin, das Glucosid der Verbena officinalis L.* (Arch. der Pharm. **246**. 272—80. 6/6. — C. **1908**. I. 955.) Düsterbehn.

L. Marchlewski, *Über die nächsten Säurederivate der Chlorophylline.* Polemische Bemerkungen zu Tswetts (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1352; C. **1908**. I. 2179) Mitteilung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1858—60. 13/6. [16/5.] Krakau.) Bloch.

Heinrich Schulze, *Über die Oxydationsprodukte des Aconins.* (Forts. von Arch. der Pharm. **244**. 136. 165; C. **1906**. II. 128.) Die bei der Oxydation des Aconins mittels CrO_3 entstehende Base $C_{24}H_{37}O_8N$, bezw. $C_{24}H_{35}O_8N$, welcher nach neueren Unterss. des Vfs. die letztere der beiden Formeln zukommt, enthält noch 3 CH_2O-Gruppen und die Methylimidgruppe des Aconins. Diese Base, das Oxydationsprod. Ia, bildet ein Tetraacetylderivat und ein Jodmethylat u. reduziert in schwefelsaurer Lsg. $KMnO_4$. Außer dieser Base ließ sich noch eine Monocarbonsäure, $C_{24}H_{35}O_9N$ (Oxydationsprod. IIa), aus der Reaktionsmasse isolieren, welche ebenfalls 3 CH_2O-Gruppen und eine Methylimidgruppe enthält u. zum Oxydationsprodukt Ia vielleicht im Verhältnis von Säure zum zugehörigen Alkohol steht.

Die Oxydation des Aconins führte Vf. in der Weise aus, daß er 20 g Aconinchlorhydrat in Sulfat verwandelte, dieses in 1000 ccm W. löste, je 100 ccm der Lsg. mit 1 g CrO_3 u. 1,5 g konz. H_2SO_4 versetzte und die Fl. bis zur Grünfärbung erwärmte. Zur Isolierung der beiden Oxydationsprodd. machte Vf. die vereinigten u. mit W. verd. Fll. mit Barytwasser alkal., filtrierte den Nd. ab, säuerte das Filtrat mit H_2SO_4 wieder schwach an, engte es auf ein kleines Volumen ein, versetzte es mit überschüss. Barytwasser, filtrierte von neuem u. schüttelte das Oxydationsprod. Ia durch Chlf. aus. Die Mutterlauge wurde hierauf mit HCl angesäuert, die Fl. eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig W. aufgenommen, zwecks Abscheidung des $BaCl_2$ mit so viel h. absol. A. versetzt, daß die Mischung ca. 85% A. enthielt, das $BaCl_2$ abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft u. letzterer der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute betrug 1 g Oxydationsprod. Ia u. 2 g Oxydationsprod. IIa. Durch Verringerung der CrO_3-Menge auf 0,25 g ließ sich die Ausbeute an Ia auf Kosten von IIa bis auf 4—5 g steigern.

Oxydationsprod. Ia, $C_{24}H_{35}O_8N$: Chlorhydrat, $[\alpha]_D = +54{,}37°$ (1,8173 g gel. in W. ad 49,8518 g). Die aus dem Chlorhydrat durch Soda in Freiheit gesetzte Base $C_{24}H_{35}O_8N$ wurde als fast farblose, amorphe M., F. 157—160°, ll. in W. mit alkal. Rk., das Sulfat als schwach gelblich gefärbte, hornartige M., das Golddoppelsalz als gelbe, amorphe, in W. sll., sich beim Umkrystallieren aus A.-Ä. zers. M. erhalten. $C_{24}H_{35}O_8N \cdot HJ + 3H_2O$, weiße Nädelchen aus A.-Ä., F. 220—230°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Tetraacetylderivat*, $C_{32}H_{43}O_{12}N$, aus dem Chlorhydrat und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, farblose, aus derben, mkr. Prismen bestehende Nädelchen aus A., F. 233° unter Zers., ll. in Chlf. u. A., l. in Ä., swl. in W. $C_{32}H_{43}O_{12}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, amorphes, kanariengelbes Pulver, verfärbt sich bei 200°, zers. sich bei 209°, ll. in A. u. Aceton. — *Jodmethylat*, $C_{25}H_{38}O_8NJ$, fast farblose Nädelchen aus A., F. 222° unter Zers., ll. in W., swl. in A. Das korrespondierende Chlormethylat und Golddoppelsalz konnten nicht in krystallinischer Form

Digitized by Google

erhalten werden. — Bei der Oxydation mittels CrO_3 lieferte das Oxydationsprod. Ia eine geringe Menge des Oxydationsprod. IIa.

Oxydationsprodukt IIa, $C_{24}H_{38}O_9N$: $C_{24}H_{38}O_9N \cdot HCl + {}^1/_2H_2O$, derbe, glasglänzende Platten oder kurze Prismen aus W., beginnen sich bei 250° zu färben, ohne bis 300° zu schm., all. in W., swl. in absol. A., werden im Vakuum bei 100° wasserfrei, $[\alpha]_D^{20} = +53{,}12°$ (0,9272 g gel. in W. ad 25,7794 g). Die in W. all. Gold- u. Platindoppelsalze konnten nur als firnisartige MM. erhalten werden. Die Darst. von Metallsalzen ist wegen der stark reduzierenden Eigenschaften der S. u. ihrer Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien sehr schwierig. $C_{48}H_{66}O_{18}N_2 \cdot Ba + 10H_2O$, weiße Nädelchen aus W., in der Regel aber als gelbliche, amorphe M. erhalten, l. in W. u. A. mit alkal. Rk. — Der aus dem Chlorhydrat der S., Methylsulfat und Natronlauge dargestellte *Methylester* bildete einen farblosen, in W. mit alkal. Rk. l. Firnis, sein Chlorhydrat, $C_{25}H_{35}O_9N \cdot HCl + 3H_2O$, kurze, weiße Nädelchen, F. unscharf bei 215°, wasserfrei bei 220° unter Zers. (Arch. der Pharm. **246**. 281—92. 6/6. Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Frederick Belding Power und **Frank Tutin**, *Die Bestandteile der Olivenblätter*. Lufttrockene Blätter von Olea Europaea geben bei der Behandlung mit sd. A. einen Extrakt von 30% ihres Gewichtes, wovon dann 63% in k. W. l. sind; weitere 8,7% des Extraktes lösen sich in sd. W., während die zurückbleibenden 28,3% in W. unl. sind. Der alkoh. Extrakt gibt bei der Dest. mit Wasserdampf nur eine Spur eines äth. Öles. Der in k. W. l. Anteil des Extraktes enthält große Mengen Zucker, der d-Phenylglucosazon liefert, neben Gerbstoffen u. d-Mannit; die h. wss. Lsg. scheidet beim Abkühlen nur amorphe Harze ab. Zur Aufarbeitung des in W. unl. Teiles wurde das grüne Harz nach dem Vermischen mit Sägespänen nacheinander mit PAe., A. und anderen Mitteln im Soxhlet extrahiert; nur von den beiden ersteren wurden isolierbare Stoffe gel. Der PAe.-Extrakt wird in viel w. Ä. gel., aus dem sich *Pentatriacontan*, $C_{35}H_{72}$, Blättchen aus Essigester, F. 74,5°, abscheidet; nun wird die äth. Lsg. mit wss. NaOH u. W. gewaschen u. eingedampft; den Rückstand kocht man mit alkoh. KOH, verjagt dann den A., fügt W. hinzu und schüttelt die wss. Lsg. gründlich mit Ä. aus. Aus der alkal. Lsg. scheidet verd. H_2SO_4 eine neue *Monocarbonsäure*, $C_{32}H_{46}O_2$, farblose Blättchen aus Essigester, F. 68—69°, ab. Beim Einengen der äth. Lsg. scheidet sich zuerst *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, Blättchen aus Essigester, F. 68—68,5°, und dann ein neuer, den Phytosterinen verwandter Alkohol ab, das *Oleasterol*, $C_{30}H_{54}O$, Nadeln aus Bzl., F. 174°.

Aus der bei der Extraktion des Harzes erhaltenen äth. Lsg. scheidet sich die wl. neue Substanz *Oleanol*, $C_{31}H_{50}O_3$, ab, Krystalle mit $1H_2O$ aus gewöhnlichem A., F. 303—304°, wl. in sd. Chlf., swl. in anderen organ. Mitteln, $[\alpha]_D^{20} = +78{,}3°$ (0,3032 g in 25 ccm Chlf.); gibt beim Erwärmen mit kons. H_2SO_4 eine tief orange Färbung; ist gegen Br gesättigt; enthält zwei OH, von denen eins Phenolcharakter besitzt; das dritte O steht wahrscheinlich in einer Ätherbindung, doch ist kein Methoxyl oder Äthoxyl vorhanden. — *Diacetyloleanol*, $C_{31}H_{48}O_3(CO \cdot CH_3)_2$, entsteht beim Kochen von Oleanol mit Essigsäureanhydrid, farblose Blättchen aus Essigsäureanhydrid, all. in Chlf., wl. in Essigester, fast unl. in k. A.; es schmilzt bei ca. 208°, spaltet hierbei die Elemente der beiden Acetylgruppen ab und erstarrt wieder als *Verb.* $C_{31}H_{46}O_3$, farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., schmilzt nicht unter 310°; neutral gegen Alkali; entfärbt langsam Br in Chlf. — *Monoacetyloleanol*, $C_{32}H_{52}O_4$, aus Diacetyloleanol beim ${}^3/_4$-stdg. Kochen mit 85%ig. A., Nadeln aus

Digitized by Google

verd. A., F. 258°. — *Monomethyloleanol*, $C_{32}H_{52}O_3$, aus Oleanol, in A. gel., Natriumalkoholat und CH_3J beim Erhitzen, farblose Nadeln aus A. mit $^1/_2C_2H_6O$, F. 145°, nach dem Trocknen bei 120° F. 194—195°. — *Acetylmethyloleanol*, $C_{34}H_{54}O_4$, Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 215,5°; die Acetylgruppe wird beim Kochen mit wss. A. abgespalten.

Nach weiterer Reinigung scheidet sich aus der eingeengten äth. Lsg. der neue Alkohol *Olestranol*, $C_{35}H_{42}O_2$, ab, harte Warzen aus Essigester, F. 217°; bildet keine krystallisierenden Derivate; ist ein niederes Homologes des Oxyphytosterins. Aus seiner äth. Mutterlauge erhält man das *Homoolestranol*, $C_{37}H_{46}O_2$, Krystalle aus Essigester oder Bzl., F. 210°, ein Isomeres des Oxyphytosterins, $[\alpha]_D = +71°$ (0,7216 g in 25 ccm Chlf.). Diese beiden Alkohole sind dem Oleasterol sehr ähnlich. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 117. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 891—904. Mai. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

Frederick Belding Power u. **Frank Tutin**, *Die Bestandteile der Olivenrinde*. Beim Auskochen der zerkleinerten, lufttrocknen Rinde von Olea Europaea mit A. erhält man einen Extrakt von ca. 30% des angewandten Materials, wovon 61,5% in k. W. l. sind; weitere 32,3% des Extraktes sind in sd. W. l. und scheiden sich beim Abkühlen wieder ab; 6,2% sind ganz unl. in W. Der k. wss. Lsg. kann man nach dem Konzentrieren durch Ä. eine phenolartige Substanz entziehen, die durch Ausschütteln mit wss. Na_2CO_3 und Ansäuern der alkal. Lsg. isoliert werden kann: *Olenitol*, $C_{14}H_{10}O_6$, gelbe Nadeln aus A., F. ca. 265°, wl. in W., Ä., Essigester, l. in A.; die verd., gelbliche Lsg. in W. fluoresciert blau; die Lsg. in Alkali ist intensiv gelb; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. grün. — *Acetylolenitol*, fast farblose Blättchen aus A., F. 130°. — Außerdem enthält die wss. Lsg. d-Mannit, Gerbstoffe und einen Zucker, der d-Phenylglucosazon liefert. — Aus dem in h. W. l. Anteil konnte kein einheitliches Material isoliert werden. — Der dritte, unl. Teil wird im Soxleth mit PAe. und Ä. extrahiert.

Der PAe.-Extrakt wird in Ä. aufgenommen und mit wss. Na_2CO_3 geschüttelt, wobei sich ein unl. Na-Salz abscheidet, das bei der Zers. mit verd. H_2SO_4 eine neue *Monocarbonsäure* liefert: $C_{35}H_{60}O_2$ bildet farblose Blättchen aus Essigester, F. 69—70°, swl. in k. Chlf., sd. A.; ist gegen Brom gesättigt; das Na-, K- u. NH_4-Salz sind in W. unl. — *Äthylester*, $C_{34}H_{67}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Blättchen, F. 63°. — Beim Schütteln der äth. Lsg. mit NaOH bildet sich wieder ein unl. Na-Salz der neuen *Monocarbonsäure*, $C_{36}H_{46}O_2$, farblose Blättchen aus Essigester, F. 79°, swl. in A.; ist gegen Br gesättigt. — *Äthylester*, $C_{34}H_{45}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Tafeln aus Essigester, F. 66,5°. — Ferner läßt sich aus der Lsg. das kürzlich im Stamm von Ipomoea purpurea aufgefundene *Ipuranol* gewinnen; $C_{33}H_{49}O_4$ bildet sehr kleine Nadeln aus A., F. 285—290° (Gasentw.), swl. in A. — *Diacetylipuranol*, $C_{33}H_{33}O_4(COCH_3)_2$, anstatt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 160°. — Schließlich enthält die äth. Lsg. noch *Pentatriacontan* u. ein *Phytosterin* $C_{27}H_{46}O + H_2O$, Nadeln aus Essigester + verd. A., F. 136°, $[\alpha]_D = -35,2°$ (0,3965 g wasserfreier Substanz in 25 ccm Chlf.), dessen Acetat Blättchen, F. 119,5°, bildet. — Aus dem äth. Extrakt des unl. Teiles setzt sich eine neue *Monocarbonsäure*, $C_{35}H_{70}O_2$, ab, farblose Blättchen aus Essigester, F. 92°, Kp.$_{15}$ 365°; das Na-, K- und NH_4-Salz sind unl. in W. *Äthylester*, Blättchen, F. 87°. — Neben dieser S. liegt noch ein *Alkohol* vor, der auch zum Teil in Lsg. bleibt; er hat die Zus. $C_{35}H_{60}O$ u. bildet Nadeln aus Essigester, F. 70°, Kp.$_{15}$ 250—290°; er bildet eine unl. Na-Verb. — Durch Schütteln der äth. Lsg. mit Ammoniumcarbonat läßt sich ein flockiges NH_4-Salz abscheiden, aus dem verd. H_2SO_4 die *Säure* $C_{30}H_{58}O_2$, Blättchen aus Essigester, F. 84°, freimacht; sie ist gegen Brom gesättigt. — *Äthylester*, $C_{29}H_{57}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Tafeln aus Essigester,

Digitized by Google

F. 75⁶. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 117—18. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 904—17. Mai. London. The Wellcome Research Lab.) FRANZ.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Abnormal große Rüben.* Die Unters. abnormal großer Rüben (2840—3800 g Gewicht) ergab, daß dieselben in ihrer Zus. in der Mitte zwischen normalen u. Futterrüben stehen, durch ihren geringen Zuckergehalt sich letzteren sogar nähern. Die Wurzeln waren reich an N und Asche. Von Aschenbestandteilen waren Kali, Natron u. Chlor stark vertreten. Eisenoxyd und Tonerde, auch Phosphorsäure sind in geringerer Menge vorhanden. In der Reinasche enthalten die abnormalen Rüben 1,5—2-mal mehr Natrium als Kali, während in der normalen Rübe die Menge des Kalis bis 4-mal größer als die des Natrons ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 493—96. Juni. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerind.) BRAHM.

Jaroslav Peklo, *Histochemisches über die Lokalisation der Saccharose in der Zuckerrübe.* Auf Grund ausgedehnter Verss. mit Zuckerrüben konnte Vf. feststellen, daß die SENFTsche Methode (Phenylhydrazin, essigsaures Natron, Glycerin) sich sehr gut bei der mikrochemischen Unters. der Lokalisation der Saccharose verwenden läßt. Mit Hilfe dieser Methode konnte nachgewiesen werden, daß es die Siebröhren sind, welche von den Rübenwurzelzellen den größten Zuckergehalt aufweisen. Vf. glaubt zu der Annahme berechtigt zu sein, daß die Siebröhren in der Rübenwurzel hauptsächlich der Saccharoseleitung, event. nach B. der Callusplatte, der Saccharoseaufspeicherung dienen. Eine „Zuckerscheide" im Sinne WIESNERS dürfte nicht existieren. Die Siebröhrenmerkmale in der Zuckerrübe könnten vielleicht bei der Beurteilung der Beziehungen, die zwischen der anatomischen Struktur u. dem Zuckergehalt der Rüben obwalten, ins Gewicht fallen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 153—75. Prag. K. K. böhm. Univ. Pflanzenphysiolog. Inst.) BRAHM.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Bildung von Saccharose aus Stärkemehl.* Werden die *Mangopflaume* oder der *Pisang*, zwei tropische Früchte, baumreif abgepflückt, so findet man, daß dieselben beträchtliche Mengen Stärkemehl und nur wenig Zucker enthalten; beim Nachreifen in abgepflücktem Zustande aber ändert sich die Zus. der Früchte beträchtlich, und nach einigen Tagen ist das Stärkemehl großenteils in *Zucker* verwandelt. Letzterer besteht zunächst aus Saccharose, geht aber später durch Inversion in Glucose und Fructose über, und diese beiden Zucker werden alsdann, besonders die Fructose, langsam verbrannt. Es wurden nun Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Umwandlung der Stärke in Saccharose ein Lebensprozeß der Pflanze ist, oder ob dieselbe durch ein Ferment bewirkt wird. Es zeigte sich, daß allerdings aus den Früchten ein Ferment extrahiert werden kann, welches diastatische Wrkk. ausübt, doch waren diese Wrkgg. verhältnismäßig schwache, und es wurde dabei lediglich Glucose gebildet. Ferner zeigte es sich, daß die Umwandlung von Stärke in Zucker bei den genannten Früchten nicht vor sich geht, wenn man die Früchte gegen O abschließt und in einer N-Atmosphäre aufbewahrt. Man muß hieraus schließen, daß die Umwandlung der Stärke in Saccharose beim Nachreifen von *Früchten* ein Lebensprozeß der Frucht ist. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1903**. Nr. 5. 267—77. Sep. v. Vf.) HENLE.

Alois Kreidl u. **Alfred Neumann**, *Zur Frage der Labgerinnung im Säuglingsmagen.* In einer früheren Arbeit war dargetan worden, daß die Frauenmilch imstande ist, Labgerinnung einzugehen. Vff. haben in der ultramkr. Unters. des in Alkali gelösten Milchgerinnsels ein Mittel gefunden, um zu unterscheiden, ob die Gerinnung durch S. oder durch Lab verursacht war. Säuregerinnsel können

Digitized by Google

beim Abstumpfen der S. in die charakteristischen, feinen Teilchen zerlegt werden, in denen das Casein ursprünglich in der Milch vorkommt. Labgerinnsel zerfällt nicht wieder. In Übereinstimmung mit dieser Unterscheidung ist der Befund HAMMARSTENS, daß nur Säurecasein einer Labgerinnung fähig ist, wenn es nach erfolgter Wiederauflösung in verd. Alkali schwach angesäuert und mit Labferment versetzt wird, während analog behandeltes Labcasein keine erneute Labgerinnung mehr eingehen kann. Es zeigte sich nun, daß das Gerinnsel aus dem Magen saugender Tiere und Menschen nicht wieder in die erwähnten feinen Teilchen zerlegbar ist, woraus hervorgeht, daß die Gerinnung nicht durch S., sondern durch das Labferment bewirkt worden war. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 133—36. [30/5.].)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Flemming, *Über die Arten und die Verbreitung der lebensfähigen Mikroorganismen in der Atmosphäre.* Die Atmosphäre enthält bis zu Höhen von über 4000 m lebensfähige Keime, und zwar beträgt im Durchschnitt ihre Anzahl über 500 m im l Luft 0,37, unter 500 m 12,9 Keime; viermal wurden Keime nicht gefunden. Der Gehalt an lebensfähigen Keimen in höheren Luftschichten ist vor allem von der Sonnenbestrahlung abhängig; es fanden sich bei dauernder Sonnenbestrahlung im l Luft 0,1 Keime, bei fehlender 102,6 Keime. Die Keimzahl ist auffallend groß an der unteren Wolkengrenze; sie wird in Höhen bis zu 500 m bei bedecktem Himmel in der Windrichtung auch auf große Entfernungen hinaus von dem reichlichen Keimgehalt der Großstädte beeinflußt. Unter den Bakterien- und Hefearten finden sich in höheren Luftschichten auffallend reichlich Farbstoffbildner. Auch für Mäuse pathogene Keimarten wurden in höheren Luftschichten nachgewiesen.

Im Verhältnis zu der Luft der höheren Regionen über dem Festlande ist die *Seeluft* im allgemeinen keimarm. In einer Entfernung bis zu 100 Seemeilen vom nächsten in der Windrichtung gelegenen Lande betrug die Keimzahl im l Luft 0,25, darüber hinaus 0,036. Die Seeluft enthält jedoch stellenweise bis auf Entfernungen von 400 Seemeilen vom Festlande lebensfähige Keime. Mit der Entfernung vom Festlande sowohl in vertikaler, als horizontaler Richtung findet verhältnismäßig eine Zunahme der Sproß- und Schimmelpilze und eine Abnahme der Spaltpilze statt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 345—85. Berlin. Kaiser Wilhelmsakad.)
PROSKAUER.

Stockmeier, *Zur Beurteilung der Bleisoldaten.* Nach einem Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes vom 17/9. 1899 fallen Bleisoldaten in bemaltem Zustande im allgemeinen nicht unter die Ziffer 2 des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes. — Die Bemalung muß natürlich den Anforderungen des Gesetzes vom 5/7. 1887, betreffend den Verkehr mit gesundheitsschädlichen Farben entsprechen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 208—9. 15/6. [25/5.]; Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1453—54. Nürnberg.)
RÜHLE.

N. Tiberti, *Bakteriologische Untersuchungen über eine Fleischvergiftungsepidemie.* Vf. schildert eine durch den Genuß von Wurstwaren entstandene Gastroenteritis-Epidemie. Als Ursache wurde ein nicht sporenbildender, beweglicher Bacillus erkannt, der Kohlehydrate unter Gasentw. vergärt, kein Indol erzeugt, aber hitzebeständige Toxine (wahrscheinlich Endotoxine) enthält. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **60**. 41—49. Ferrara. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)
PROSKAUER.

Karl Kisskalt, *Untersuchungen über das Mittagessen in verschiedenen Wirt-*

Digitized by Google

schaften Berlins. Vf. konstatierte durch zahlreiche chemische Unterss. der Berliner Kost aus besseren u. geringeren (Volksküchen) Wirtschaften, daß seit den Unterss. Voits sich zunächst eine Verbesserung der Ernährung zeigt, die etwa bis 1895 andauert, dann, trotz der Erhöhung der Preise der Portionen, eine Verschlechterung, so daß die letzten Zahlen fast ebenso ungünstig sind, wie die ersten, deren Eiweißmenge Voit für nicht genügend erklärte. (Vgl. hierzu auch Proskauer u. Buchholtz, Festschr. z. 25jähr. Jubiläum d. Berliner Volksküchen 1891. 82; C. **92**. I. 596.) (Arch. f. Hyg. **66**. 244—71. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Fettsäuren der Butter.* Bei seinen früheren Unterss. hierüber (S. 89 u. Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 288; C. **1907**. II. 621) hat Vf. die Annahme gemacht, daß außer der Ölsäure keine andere ungesättigte S. im Butterfett vorkomme, was nicht notwendig richtig zu sein braucht. Um also die bei den genannten Unterss. erhaltenen Werte für das mittlere Mol.-Gew. der festen nichtflüchtigen Fettsäuren u. die daraus abgeleiteten Schlüsse zu sichern, war es nötig, die ungesättigten Fettsäuren zu entfernen. Es wurde zunächst durch fortgesetztes Umkrystallisieren nach Kreis und Hafner und nach Bömer (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 90; C. **1907**. II. 1096) versucht, zu einem gemischten Triglycerid zu gelangen, das natürlich die höchstmolekularen festen SS. und durch seine weitere Unters. den gewünschten Aufschluß über die Richtigkeit der erwähnten Folgerungen geben mußte. Indes gelang es hiernach nicht, eine einheitliche Substanz zu erhalten, in der Hauptsache wohl infolge der leichten Oxydierbarkeit der Ölsäure, die bei der langwierigen Arbeit des Umkrystallisierens nicht zu vermeiden ist. Auch nach dem Verf. von Muter und de Koningh (The Analyst **1889**. 61) — Trennung der SS. mittels ihrer Bleisalze — wurde nur eine sehr unvollkommene Trennung erzielt. Ein besseres Ergebnis gestattete das Verf. von Farnsteiner (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 390); bei Versuchen mit zwei verschiedenen Proben Butterfett wurden feste, nichtflüchtige Säuren erhalten, die nur noch 4,7, bezw. 5,4% Ölsäure enthielten, wonach sich das mittlere Mol.-Gew. der ölsäurefreien SS. zu 245,1, bezw. 243,4 berechnete. Eine dritte Probe Butterfett wurde nach dem kombinierten Verf. von Muter u. de Koningh u. von Farnsteiner untersucht; die abgeschiedenen Fettsäuren enthielten nur 3,55% Ölsäure, und das Mol.-Gew. der ölsäurefreien SS. berechnete sich zu 244,8.

Es gelingt also, die Ölsäure größtenteils von den übrigen SS. zu trennen; es bleiben bei diesem Verf. aber auch Bleisalze der gesättigten SS. in Lsg., und ohne Zweifel besitzt das myristinsaure Blei eine höhere Löslichkeit in Bzl. als das palmitinsaure; folglich müssen die gefundenen mittleren Mol.-Geww. höher sein als die berechneten (berechnet: 234,0—234,1—233,4, gefunden: 245,1—243,4—244,8), sie liegen aber noch immer zwischen den Mol.-Geww. der Myristinsäure u. der Palmitinsäure und lassen also die aus den berechneten mittleren Mol.-Geww. gezogenen Schlüsse, daß die Stearinsäure für das Butterfett von ganz untergeordneter Bedeutung, während die Myristinsäure einer seiner Hauptbestandteile ist, als im wesentlichen richtig erkennen. Das Ergebnis der Verss. zeigt ferner, daß, wenigstens in den untersuchten Proben, andere ungesättigte SS. nicht in nennenswerter Menge vorhanden sein können. Zu denselben Schlüssen über die Zus. des Butterfettes gelangen auch Hehner und Mitchel (Journ. Americ. Chem. Soc. **1897**. 32; C. **97**. I. 339) und Fleischmann und Warmbold (Ztschr. f. Biologie **50**. 375; C. **1907**. II. 1812). Wenn es gelingt, sicher nachzuweisen, daß Stearinsäure im Butterfett nicht vorkommt, ist es möglich, Zusätze fremder tierischer Fette zu Butterfett sicher nachzuweisen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 250—62. Juni. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) Rühle.

Digitized by Google

A. Rosenstiehl, *Über die Rolle der Hefen und Weinstöcke bei der Bildung der Blume des Weines.* Aus den auf experimentellem Wege gewonnenen Resultaten kann gefolgert werden, daß die Substanz der Blume durch den Weinstock erzeugt wird, und daß dieser eine noch nicht isolierte *anthophore Substanz* enthält, welche ohne Zweifel bei jedem Weinstock verschieden ist. Die Natur bringt Trauben hervor, welche die anthophore Substanz in allen Lagen enthalten, dagegen erzeugt sie nur in den bevorzugten Lagen die Hefe, welche auf die anthophore Substanz zu wirken vermag. Hieraus ergibt sich, daß der Unterschied zwischen einem Edelwachstum (grand cru) und einem gewöhnlichen Wachstum nicht so sehr von der Qualität der Traube, als von derjenigen der Hefe abhängt, welche auf der Traube spontan wächst. Dieses gilt jedoch nur in bezug auf die Blume, denn es gibt auch Konzentrationsunterschiede, von denen der Körper des Weines abhängt. In chemischer Hinsicht dürfte die anthophore Substanz eine dem Amygdalin analoge Konstitution besitzen. — In diesem besonderen Falle wird die *anthogene Hefe* neben der BUCHNERschen Sucrase noch ein weiteres, auf die anthophore Substanz wirkendes Enzym absondern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1224—26. [9/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Paul Trübsbach, *Ein Beitrag zur Kognakfrage.* Unter der Voraussetzung, daß die Aromastoffe *des Weines* zumeist aus flüchtigen, verseifbaren Äthern bestehen, müssen sich diese im Weindestillat, somit auch im Kognak finden. 41 ganz verschiedene Weinproben, selbst stark gezuckerte bukettarme Moselweine, enthielten neben flüchtigen SS. noch sicher analytisch nachzuweisende Mengen flüchtiger Äther, und zwar ausgedrückt durch die verbrauchten ccm Normallauge: flüchtige SS. 0,20—1,01 und flüchtige Äther 0,25—0,69 ccm n. KOH. Die aus drei dieser Weine selbst dargestellten und fünf als rein bezogene Weindestillate enthielten: flüchtige SS. 0,425—2,10, flüchtige Äther 0,90—1,90 ccm n. KOH. 9 Kognakproben des Handels enthielten demgegenüber: flüchtige SS. nur 0,00—0,20, flüchtige Äther nur 0,00—0,25 ccm n. KOH; dagegen enthielten sie nichtflüchtige Säuren 0,00—0,65 und nichtflüchtige Äther 2,1—20,85 ccm n. KOH, während die erstgenannten Weindestillate keine Bestandteile dieser beiden Arten enthielten. Diese 9 Kognakproben des Handels sind nicht einmal als Kognakverschnitte anzusehen. Die Prüfung auf flüchtige und nichtflüchtige Äther u. SS. scheint demnach einen guten Anhalt zu geben beim Nachweis grober Verfälschungen von Kognak. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 209—12. 15/6. [11/6.] Chemnitz.)
RÜHLE.

Nic. Petkow, *Über die Zusammensetzung einiger orientalischer Genußmittel: Bosa, Halva und Locoum.* Bosa ist ein praktisch alkoholfreies, aus Hirsemehl dargestelltes Getränk. Nach den beigegebenen Analysen beträgt der Extraktgehalt 7,314—11,24 g in 100 ccm, und zwar 2,442—3,64 g Maltose, 3,325—4,05 g Dextrine. Die Halva ist eine feste Masse, die in der Hauptsache aus Sesamsamen und Zucker bereitet wird; sie enthält Sesamöl zwischen 20,5 und 29,68% und Zucker zwischen 46,85 u. 59,63%, neben 8,92—10,47% N-Substanz, wenig Asche und W. Das Locoum ist gleichfalls fest, wird aus Stärkekleister und Zucker in verschiedenen Verhältnissen hergestellt und enthält zwischen 92,3 u. 97,2% Trockensubstanz, von denen 56,7—77,02% Zucker sind. In der Bosa war öfters Saccharin nachzuweisen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 205—8. 15/6. [25/4.] Sofia.)
RÜHLE.

Analytische Chemie.

Herz, *Die Käsewage.* Sie dient zur schnellen annähernden Best. des Fettgehaltes von Käse; ihre Handhabung wird kurz angegeben. (Milchwirtschaft. Zentralblatt **4**. 275—76. Juni. München.)
RÜHLE.

Digitized by Google

Nestor Gréhant, *Genaue Analyse des Sumpfgases. Dissoziation mehrerer Kohlenwasserstoffe im Grisoumeter.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 625; C. **1907**. II. 1935.) Vf. beschreibt die Analyse eines 67,7% Methan enthaltenden Sumpfgases. — Reines *Methan* (ohne Zusatz von O oder Luft) verdoppelt nach 500—600 Stromdurchgängen im Grisoumeter nahezu sein Volumen unter gleichzeitiger geringer Kohlenstoffabscheidung. *Äthylen* schlägt unter geringer Vergrößerung des Volumens Kohlenstoff auf den Wandungen der Röhre nieder u. scheidet einige Tröpfchen Harz ab. *Acetylen* entzündet sich sofort u. schlägt unter starker Volumenverminderung reichlich Kohlenstoff auf der Platinspirale und den Gefäßwandungen nieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1199—1200. [9/6.*].) DÜSTERB.

A. Chwala u. **V. Macri**, *Über die Analyse eines Minerals, das Kupfer, Wismut, Blei, Silber, Calcium, Eisen und Quarz enthält.* Hat man das Mineral in der üblichen Weise mittels kons. HNO_3 u. $KClO_3$ gel., so empfiehlt es sich, eine Lsg. von NH_4NO_3 hinzuzufügen; hierdurch werden $PbSO_4$ und $CaSO_4$ in Lsg. gehalten, und es wird verhindert, daß beim Abfiltrieren der Gangart Pb und Ca mitgerissen werden. Die Gangart wird zuerst mit einer sauren und danach mit einer ammoniakal., sd. NH_4-Nitratlsg. ausgewaschen. Versetzt man das mittels HCl vom Ag befreite Filtrat mit H_2SO_4 und überschüssigem NH_3, so wird lediglich Fe ausgefällt, welchen Nd. man wiederum zunächst mit einer sauren u. sodann mit einer ammoniakal. NH_4NO_3-Lsg. auswäscht. Durch Ammoniumcarbonat kann man sodann das Bi niederschlagen, um schließlich Cu und Pb in der üblichen Weise voneinander zu trennen. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 372. Juni. Mailand.) HENLE.

Marcel Delépine, *Nachweis von Kupfer und Eisen.* Zum Nachweis dieser beiden Metalle in Mengen von Tausendstel von Milligrammen versetzt man die fragliche Lsg. mit einigen Tropfen einer verd. Lsg. eines Alkalisalzes einer Dialkylthiosulfocarbaminsäure u. schüttelt die Fl. mit etwas Ä. und einigen ccm Bzl. aus. Ä. und Bzl. müssen aus Glasgefäßen rektifiziert worden sein. Man gießt die Benzolschicht in einen Porzellantiegel ab, wiederholt, wenn die Fl. gelb gefärbt ist, die Operation noch einmal, dampft das Lösungsmittel ab, gibt zum Rückstand 2 Tropfen HNO_3, trocknet den Rückstand ein und erhitzt ihn zum Glühen. Das zurückbleibende Oxyd behandelt man mit einem Tropfen HNO_3; ist nur Cu zugegen, so löst sich alles auf, während bei Ggw. von Fe das Eisenoxyd ungel. bleibt. Man verd. die M. im letzteren Fall mit einigen Tropfen W., erhitzt und gießt die Kupfernitratlsg. in einen anderen Tiegel ab. Die letztere Lsg. engt man wieder ein u. behandelt den Rückstand von neuem mit dem eingangs erwähnten Reagens (intensiv gelblichbraune Färbung) oder mit einer verd. Ferrocyankaliumlsg., welche einen rosafarbenen Beschlag erzeugt. Das ungel. gebliebene Eisenoxyd schm. man mit einem winzigen Stück $KHSO_4$ und behandelt die erkaltete Schmelze mit 1—2 Tropfen Sulfocyanatlsg. — Man kann als Reagens auch die Lsg. eines Dialkylaminsalzes der Dialkylthiosulfocarbaminsäure verwenden, wie man sie durch Mischen von $2R_2NH + CS_2$ u. Verdünnen der Fl. mit W. oder A. auf 1% erhält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 652—54. 5/6.) DÜSTERBEHN.

H. D. Newton, *Die Bestimmung von Eisen durch Kaliumpermanganat nach Reduktion mit Titansesquisulfat.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 378—80. 13/6. [12/5.]. — C. **1908**. I. 2206.) BUSCH.

Graham Edgar, *Die Bestimmung von Vanadin- und Molybdänsäure nebeneinander.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 375—77. 13/6. [12/5.]. — C. **1908**. I. 2206.) BUSCH.

Digitized by Google

Fritz Stengel, *Zur Chloroformprüfung (Chloroformium pro narcosi) nach Pharm. Austriaca VIII.* Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgender Schlußfolgerung: Kein $CHCl_3$ nach Pharm. Austr. VIII mit der D. 1,485—1,49 hält die vorgeschriebene KOH-Probe. Die Gelbfärbung des KOH wird unter allen Umständen in weniger als 12 Stdn. eintreten, weil die Pharmakopöe mit einem offizinellen Kaliumhydroxyd operiert, das mindestens 90% KOH haben soll. Kaliumhydroxyd mit einem Gehalt unter 80% ist ohne Einw. auf A.-haltiges $CHCl_3$, oder es nimmt erst nach 8 bis 12 Stdn. eine kaum merkliche Gelbfärbung an.

Vf. bemerkt noch, daß ein weißes und reines *Kaliumhydroxyd* mit einem Mindestgehalt von 90% KOH nicht leicht herstellbar ist. Nur auf Kosten eines rein weißen Aussehens könnte man den %-Gehalt der Pharmakopöe erreichen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 279—80. 23/5. Außig. Lab. d. chem. Fabr. E. Heuer.)

Heiduschka.

A. Frank-Kamenetzky, *Über die indirekte Bestimmung des Alkohols auf refraktometrischem Wege.* Das Verf. der indirekten refraktometrischen Best. des A. in Maischen von Wagner, Schultze und Rüb (Chem.-Ztg. **32**. 297; C. **1908**. I. 1498) ist umständlicher als das Destillationsverf. und das vom Vf. vorgeschlagene refraktometrisch-aräometrische Verf. (Chem.-Ztg. **31**. 791; C. **1907**. II. 1022) und wegen der Unsicherheit der danach erhaltenen Werte zu verwerfen. Denn während in der Alkoholtabelle von Wagner („Tabellen zum Eintauchrefraktometer", Sondershausen 1907) bis etwa 50 Raum-% auf 0,1 Refraktometergrad 0,6—0,10 Raum-% A. fallen, wird die Tabelle von da ab immer unempfindlicher, die Mengen A., die 0,1 Refraktometergrad entsprechen, steigen von 0,12 bis auf 1,04 Raum-%. Wenn also schon die direkte refraktometrische Alkoholbest. zu erheblichen Fehlern führt, die durch unvermeidliche Ablesungsfehler noch erhöht werden, so muß das indirekte Verf. insbesondere bei alkoholreichen Fll. zu ganz unhaltbar hohen Unterschieden gegenüber den anderen genannten Verff. führen. Somit ist das indirekte refraktometrische Verf. der Alkoholbest. in Maischen, Bieren, Weinen, Likören u. dgl. unbrauchbar (vgl. Vf., S. 205). (Chem.-Ztg. **32**. 569—70. 13/6. Weihenstephan. Brennereitechn. Inst. f. Bayern.)

Rühle.

Jean Bertheaume, *Über die Trennung des Ammoniaks und der Amine mit Hilfe von siedendem, absolutem Alkohol.* Um den Wert dieser Trennungsmethode festzustellen, hat Vf. die Löslichkeit von *Methylaminchlorhydrat*, NH_4Cl, und Gemischen beider in absol. A. bestimmt. Verwendet wurde ein aus Bromacetamid dargestelltes und nach den Angaben von François (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 563; C. **1907**. I. 1511) gereinigtes Methylamin. 100 g absol. A. lösen bei 82° (in der Siedehitze) 23,01 g reines, bei 110° getrocknetes Methylaminchlorhydrat, bei 78,5° 1,538 g NH_4Cl, bei 0° 0,778 g NH_4Cl, bei 82° 25,0 g Methylaminchlorhydrat + 2,266 g NH_4Cl, bei 0° 6,0 g Methylaminchlorhydrat + 0,650 g NH_4Cl. Sd. absol. A. löst also aus einem Gemisch von Methylaminchlorhydrat und NH_4Cl die beiden Salze im Verhältnis von 11 : 1; beim Erkalten der Lsg. krystallisiert ein Salz mit 8,50% NH_4Cl aus.

Aus diesen Bestst. ergeben sich für die Praxis folgende Resultate. 1. Wird eine gesättigte, wss. Methylaminchlorhydratlsg. bei 15° mit NH_4Cl gesättigt, so resultiert ein Salz mit 9,2% NH_4Cl. — 2. Wird ein nach den Angaben von Brochet u. Cambier dargestelltes, rohes Methylaminchlorhydrat mit sd. absol. A. behandelt, so krystallisiert aus der h., alkoh. Lsg. ein Salz mit 10,8% NH_4Cl aus. — 3. Sd. absol., mit reinem Methylaminchlorhydrat und NH_4Cl gesättigter A. scheidet beim Erkalten ein Salz mit 8,5% NH_4Cl ab. Diese Resultate stehen also im Widerspruch mit der allgemein gültigen Annahme, daß NH_4Cl in einer gesättigten, wss. oder alkoh. Methylaminchlorhydratlsg unl. sei. Ein durch Behandlung mit sd. absol. A.

Digitized by Google

gereinigtes Methylaminchlorhydrat enthält mindestens 8,5% NH_4Cl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1215—17. [9/6.*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 8—13. 1/7.)
DÜSTERBEHN.

Vladimír Staněk, *Über die Reduktion des Kupferoxyduls bei der Bestimmung des Invertzuckers.* Bei Benutzung der von ANDRLÍK u. HRANIČA (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **21**. 216; C. **98**. I. 275) empfohlenen *Methode zur Reduzierung des Kupferoxyduls* mittels Methylalkohol empfiehlt Vf., an Stelle der Platin-Goochtiegel Kupfer- oder Porzellantiegel, die eine Einlage einer ganz feinen Kupferdrahtnetzscheibe haben. Die Reduktion geschieht ebenfalls durch Einbringen des erhitzten Tiegels in eine Methylalkoholatmosphäre. Bei Benutzung 60—70%igen Methylalkohols ist das reduzierte Cu frei von Kohlenstoff. Kupferne Goochtiegel sind von den Firmen F. HUNĚK, ferner KAPPUS & Co. in Prag zu beziehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 497—99. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerind.) BRAHM.

O. Wanglein, *Die Beziehungen des Stärkegehaltes der Gerste zu deren Proteingehalt und Korngröße.* Unterss. zahlreicher Gersten verschiedener Herkunft bestätigen die von WICHMANN (Die Brau- u. Malzindustrie **1908**. 56) ausgesprochene Regel, daß der *Stärkegehalt* mit dem *Körnergewicht* steigt und fällt. Dagegen ergibt sich entgegen den Annahmen WICHMANNS, daß ein Zusammenhang zwischen mittlerem Stärkegehalt und mittlerem *Proteingehalt des Gerstenkorns* nicht existiert. — Bei dem vom Vf. angegebenen Verf. der *Stärkebestimmung mit* H_2SO_4 (Wchschr. f. Brauerei **31**. 53; C. **1908**. I. 1094) empfiehlt es sich, zur Entfärbung des Filtrats statt der vorgeschriebenen 5 ccm 4%ig. Phosphorwolframsäurelsg. doppelt soviel zu nehmen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 257—61. 12/6. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

F. Utz, *Über die Verwendung des Refraktometers zur Bestimmung der Trockensubstanz und des spezifischen Gewichts des Honigs.* Es wurden vergleichende Bestst. der Refraktion verschiedener Honigproben und ihrer D.D. ausgeführt; mittels der D. wurde aus der Tabelle von WINDISCH der Trockensubstanz-, bezw. der Zuckergehalt ermittelt und mittels der Refraktion der gleiche Wert aus der erweiterten Tabelle von TOLMAN und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1476; C. **1906**. II. 1869) entnommen. Die nach beiden Verff. erhaltenen Werte stimmen gut überein, nur in einzelnen Fällen ergab die Refraktion einen höheren Wert, wohl infolge Anwesenheit stärker brechender Körper im Honig. Die Bestimmung der Refraktion geschieht in einem ABBÉschen Refraktometer bei 20°; kandierter Honig muß vorher vorsichtig erwärmt werden. Der höchste beobachtete Brechungsindex war 1,4958, entsprechend 82,1% Trockensubstanz, der niedrigste war 1,4788, entsprechend 75,5% Trockensubstanz. Zeigt ein Honig einen Brechungsindex von unter 1,4775, so ist der nach den „Vereinbarungen" zulässige höchste Wassergehalt von 25% (entsprechend der D. 1,11 der wss. Honiglsg. 1 : 2) überschritten. Vf. empfiehlt das refraktometrische Verf. als Vorprüfung für die Best. des Gehaltes von Honig an Trockensubstanz und an W. und gibt eine Tabelle, die aus dem Brechungsindex bei 20°, innerhalb der Werte von 1,4200—1,5176, sofort den Gehalt an diesen beiden Bestandteilen entnehmen läßt. Da nach TOLMAN u. SMITH (l. c.) die verschiedenen Zuckerarten bei gleicher Konzentration keine wesentlichen Verschiedenheiten in der Refraktion zeigen, mit Ausnahme des Dextrins, so ist diese Tabelle auch zur Unters. anderer Zuckerlsgg. zu verwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1319—21. 12/6. [7/2.] München.) RÜHLE.

A. Burr, F. M. Berberich und Fr. Lauterwald, *Untersuchungen über Milchserum.* Nach eingehender Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur werden

Digitized by Google

die Ergebnisse der eigenen Verss. über I. Das spezifische Gewicht der Sera von Vollmilch, Rahm und Buttermilch mitgeteilt. Zu einem Teil der Verss. wurde die Vollmilch, der aus ihr gewonnene Rahm und die nach dem Verbuttern des letzteren verbleibende Buttermilch in völlig rohem Zustande verwendet; zu einem anderen Teil der Verss. gelangten sie nur in pasteurisiertem Zustande zur Verwendung; ein weiterer Teil der Verss. wurde mit roher Vollmilch und pasteurisiertem Rahm ausgeführt. In einigen Fällen wurde auch die beim Zentrifugieren gewonnene Magermilch mit in die Unters. einbezogen. Bei den Verss. mit rohen Materialien wurde so verfahren, daß die Vollmilch vor dem Zentrifugieren auf etwa 35° angewärmt (in einigen Fällen ebenso wie der Rahm mit 8% Meiereisäureweckers versetzt) und davon 3 Flaschen entnommen wurden, von denen die eine zur Gewinnung des Spontanserums, mit wenig Reinkultur versetzt, im Brutschrank aufbewahrt wurde, während die beiden anderen Flaschen zur Bereitung des Essigsäure- und des Labserums dienten. In gleicher Weise wurde die Magermilch behandelt. Vom Gesamtrahm und der Buttermilch wurden ebenfalls 3 Proben zur Darst. der 3 Sera entnommen; zur Herst. des Essigsäureserums wurde süßer Rahm mit Meiereisäurewecker versetzt, um dieses Serum mit dem aus butterreifem Rahm unter sich, sowie mit dem Buttermilchserum vergleichsfähig zu erhalten. Zur Herstellung der Spontansera wurden die Vollmilch, Magermilch oder Rahm in Reinkulturenflaschen nach Impfung mit wenig Reinkultur bis zum nächsten Tage im Brutschrank oder bei Zimmerwärme aufbewahrt. Die Essigsäuresera wurden anfangs durch Zusatz von 0,4 ccm Eg. auf 100 ccm des auf 60—65°, später nur auf 40° erwärmten Ausgangsmaterials gewonnen, zumeist jedoch durch Zusatz von 2 ccm 20%ig. Essigsäure auf 100 ccm des auf 40° erwärmten Ausgangsmaterials. Stets wurde im Gegensatze zu REICH (Milch-Ztg., Bremen 1892. 21. S. 274) und zu RADULESCU (Ref. Molkerei-Ztg., Hildesheim 1890. Nr. 27. S. 318) dahin gestrebt, kein Albumin auszufällen. Die Labsera wurden durch Hinzugabe einer Messerspitze voll Pulverlab zu dem auf 35° erwärmten Ausgangsmateriale und etwa ½-stdg. Einwirkenlassen des Enzyms hergestellt.

Die Ergebnisse der ausführlichen Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, sind: 1. Die Essigsäuresera zeigen die höchste D., die Labsera die niedrigste; die D. der ersteren beträgt im Mittel etwa 0,8 Spindelgrade mehr als die der Spontansera. Die Essigsäuresera sind fettreicher als die entsprechenden Spontan- und Labsera. Lab ist als Fällungsmittel bei gewöhnlicher Milch wenig, bei pasteurisierter Milch völlig ungeeignet. — 2. Es ist ohne Einfluß auf die D. des Spontanserums, ob es bei Zimmerwärme oder im Brutschrank gewonnen wurde. — 3. Die D. des Spontanserums pasteurisierter Milch ist im Durchschnitt 0,4 Spindelgrade niedriger als das der gleichen Milch im rohen Zustande. — 4. Bei Verarbeitung von roher Vollmilch oder rohem Rahm sind die D.D. der Spontansera von Rahm und Buttermilch gleich der D. des Vollmilchserums. Kommen dagegen Vollmilch oder Rahm pasteurisiert zur Verwendung, so sind die Sera der Vollmilch, des Rahms und der Buttermilch voneinander verschieden. — 5. Einem Zusatze von je 5 Teilen W. zu je 100 Teilen reifem Rahm oder je 100 Teilen Buttermilch entspricht ein Rückgang der D. des Spontanserums um 1,53, bezw. 1,4 Spindelgrade gegenüber der D. des Spontanserums der Ausgangsvollmilch. — 6. Die Dichte des Serums reiner, natürlicher Mischmilch sinkt nicht unter 1,0260.

II. Aschengehalt der Sera. Handelt es sich um Milch unbekannter Herkunft oder um ältere Milch, so kann ein Rückgang der D. des Spontanserums außer auf Wässerung auch auf einer natürlichen Zers. der Milchbestandteile beruhen; es kann dann der Aschengehalt des Serums zur Entscheidung der Frage, ob Wässerung vorliegt oder nicht, herangezogen werden. Nach den bis jetzt hierüber vorliegenden

Digitized by Google

wenigen Unterss. scheint der Aschengehalt der Spontansera von Mischmilchen im Mittel 0,8% zu betragen und kaum unter 0,75% herunterzugehen.

III. Brechungsvermögen der Sera. Es scheint bei reiner Milch nicht unter 8,0 Skalenteile des WOLLNYschen Refraktometers für Milchfettbestst. zu betragen, und es entspricht bei gewässerter Milch ein Gehalt von 10 Teilen zugesetztem W. in 100 Teilen Milch einem Rückgange im Lichtbrechungsvermögen des Serums von etwa 1,0 Skalenteil. Auf die eingehende Zusammenstellung der hierüber bereits vorliegenden Literatur, sowie auf die Einzelheiten der Verss. der Vff. zu II. und III. sei verwiesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 145—56. April. 210—37. Mai. 262—75. Juni. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Siegfried Oppenheimer, *Weiteres zur Schardingerschen Reduktionsprobe.* (Vgl. SMIDT, Hygien. Rdsch. **14**. 1137; Arch. f. Hyg. **58**. 313; C. **1905**. I. 278; **1906**. II. 1655; BRAND, Münch. med. Wchschr. **54**. 821; C. **1907**. II. 85; SELIGMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **52**. 161; **58**. 1; C. **1906**. I. 772; **1908**. I. 151.) Vf. hat die BRANDschen Verss. wieder aufgenommen und sich davon überzeugt, daß auch die 70°-Rk. mit dem SCHARDINGERschen Reagens (FM-70°) nicht nur in der frischen unsers. Milch vorkommt. *Milch*, die 24 Stdn. bei 22° gestanden hatte, gab in einer Reihe von Fällen eine prompte FM-70°-Rk. Die Beobachtung SELIGMANNs, daß die Geschwindigkeit der FM-70°-Rk. in Milch, welche bei 37° gehalten wird, sogar zunehmen kann, wird vom Vf. ebenfalls bestätigt. In der heutigen Form ist deshalb diese Rk. noch nicht geeignet, um unzweideutig über den Zersetzungsgrad einer Milch Aufschluß zu geben (cf. auch SELIGMANN). Hingegen wurde nie in gekochter und wieder beimpfter Milch eine typische FM-70°-Rk. festgestellt. Daher stimmt Vf. der Ansicht SELIGMANNs nicht zu, daß die in frischer, steriler oder fast steriler Milch eintretende FM-Reduktion bakterieller Natur sei. Zwischen Keimzahl und Reaktionsgeschwindigkeit bei 70 u. bei 50° besteht nicht der geringste Parallelismus. Der in frisch ermolkener Milch vorhandene Reduktionsstoff hat mit den Milchbakterien nichts zu tun; dieser originäre Reduktionsstoff, den SMIDT *Aldehydkatalase* genannt hat, ist von den direkten oder indirekten bakteriellen Reduktasen streng zu unterscheiden. (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. **1908**. 75—78. Juni. Bakter.-hyg. Abt.) PROSKAUER.

Otto Pankrath, *Die Ausbeute im Laboratorium und im Großen.* Der Grund für den Einfluß der BALLINGschen Tabelle auf die Resultate der *Malsuntersuchung* nach den verschiedenen Methoden liegt darin, daß man bei der Proportionalitätsmethode Würzen von 7,5—8,5% Extraktgehalt nach BALLING erhält, während bei der Zweifiltrations- u. Auswaschmethode Würzen von nur 3—4% zur Best. kommen. Nach einem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. und mit Hilfe eines kleinen, im Original abgebildeten App. gelingt es nun, auch nach dem *Auswaschverfahren* hinreichend konz. Würzen zu erhalten. In der Tat werden dann mit ungekochter Maische aus Grobschrot die nach der Proportionalitätsmethode gewonnenen Resultate erreicht, bezw. sogar etwas überschritten, während sie mit gekochter Maische sowohl aus Grobschrot wie aus Feinmehl etwa um 0,5% hinter dem Werte der Proportionalitätsmethode zurückbleiben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 221—25. 22/5. 233 bis 235. 29/5. Frankfurt a/M. Brauerei Henninger.) MEISENHEIMER.

Hans Nietschmann, *Ein kleiner Beitrag zur Malsanalyse.* Vf. weist darauf hin, daß zwecks Erzielung genauer Resultate beim Eichen der für die Malsanalyse nötigen Pyknometer und Wasserschalen die vorgeschriebene Temp. von 17,5° genau eingehalten werden muß (Wchschr. f. Brauerei **25**. 351—52. 6/6. Halle a/S. Malzfabrik REINICKE & Co. u. Caramel- u. Farbmalzfabrik.) MEISENHEIMER.

Digitized by Google

Friedr. Obermayer und **Hugo Popper**, *Über den Nachweis von Gallenfarbstoff und dessen klinische Bedeutung.* I. *Im nativen Harn.* Die Schwierigkeit des Nachweises von Gallenfarbstoff im Harne liegt darin, daß im Harn andere, die Farbstoffrkk. deckende Substst. vorhanden sind. Vff. kritisieren die verschiedenen Verfahren. Das Boumasche Calciumchloridverfahren (Dtsch. med. Wochenschr. **28**. 48; **30**. 881) läßt sich dadurch verbessern, daß man die Rk. vorher nicht mit NH_3 abstumpft, sondern größere Mengen von $CaCl_2$ zusetzt, wodurch die Ausfällung anderer Farbstoffe vermieden werden kann. Es werden 50%ige Lsgg. von $CaCl_2$ verwendet, von denen so lange zugesetzt wird, bis ein feinflockiger Nd. entsteht. Der Nd. wird im Obermayerschen Reagens und A. gel. und nach Hammarsten geprüft. — Zum sicheren Nachweis eignet sich die sogen. Jodsalzschichtprobe; als Reagens dient eine Lsg. von 75 g NaCl, 12 g Jodkalium, 3,5 ccm 10%ige Jodtinktur in 625 ccm W. u. 125 ccm 95%igem A. (Pharm. Post **1890**. Nr. 43; C. **91**. I. 272.) Mit Hilfe dieser Rk. läßt sich im n. Menschenharne regelmäßig Gallenfarbstoff nachweisen. Die Menge desselben schwankt mit der Intensität der Urinfarbe. In einer Reihe von Erkrankungen ist, ohne daß es zu einer Hautverfärbung kommt, die Gallenfarbstoffausscheidung pathologisch vermehrt. (Wien. klin. Wchschr. **21**. 895—902. 18/6. Wien. IV. Med. Abt. u. chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) Proskauer.

W. A. Puckner, *Die Bestimmung des Hydrastins.* Vf. hat vergleichende Verss. mit der von der U. S. Pharm. 8 für den Hydrastinfluidextrakt aufgenommenen Methode und einer anderen von ihm schon lange gebrauchten angestellt, letztere wird wie folgt ausgeführt: 5 ccm Fluidextrakt werden zu einer Mischung von 5 ccm KJ-Lsg. (20%ig.) und 25 ccm W. gegeben, gut durchgerührt und in einen Scheidetrichter filtriert. Der Nd. wird zweimal mit je 5 ccm einer Mischung aus 19 ccm W. und 1 ccm 20%ig. KJ-Lsg. auf dem Filter und zweimal nach vorherigem Verrühren im Becherglase ausgewaschen. Filtrat u. Waschwässer extrahiert man dann dreimal mit je 20 ccm Ä., filtriert letzteren durch Watte, wäscht den Scheidetrichter nochmals mit 5 ccm Ä. und verdampft die gesamte Ä.-Menge, trocknet den Rückstand bei 95—98° so lange, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Die Resultate der 2. Methode waren durchgängig höher, als die der ersteren. — Verss. über die Temp., bei welcher das Hydrastin zu trocknen ist, haben ergeben, daß es gleichgültig ist, ob man auf dem W.-Bade oder bei 95—100° im Ofen trocknet, letztere Methode ist vorzuziehen, da sie weniger Zeit, als die erstere, erfordert. — Die Extraktion des Hydrastins aus Lsgg., die Glycerin enthalten, ergibt richtige Resultate, sie sind nur etwas höher als die theoretischen. — Ferner hat Vf. vergleichende Verss. mit der von der U. S. Pharm. 8 für Rhiz. Hydrastis angegebenen Hydrastinbest. (A) und einer anderen (B), die, wie auch die oben beschriebene, die Verwendung von aliquoten Teilen vermeidet, ausgeführt. Bei letzterer verfährt man wie folgt: 5 g der gepulverten (Nr. 60) Droge werden mit 50 ccm Ä. überschüttet, dann 10 Min. u. nach Hinzufügen von 2 ccm Salmiakgeist noch $^1/_2$ Stde. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf filtriert man und extrahiert die Droge nochmals mit 50 ccm Ä. Die äth. Fl. wird nacheinander mit folgenden Mischungen ausgeschüttelt: 1. 2 ccm verd. HCl u. 18 ccm W. 2. 5 Tropfen verd. HCl u. 10 ccm W. 3. 10 ccm W. Diese wss. Lsgg. werden nach dem Alkalischmachen mit NH_3 (Lackmus als Indicator) 3 mal mit je 20 ccm Ä. extrahiert. Der Ä. wird bei gewöhnlicher Temp. verdampft und der Rückstand bis zum konstanten Gewicht bei 98—100° getrocknet. Folgende Resultate wurden erhalten: Probe 1: a) 2,69 (A), 2,81 (B); b) 2,76 (A.), 2,79 (B). Probe 2: 4,48 (A), 4,47 (B). — Bei der Methode B wurden noch die sauren Alkaloidextraktionen mit KJ versetzt, um fest-

Digitized by Google

zustellen, ob sie nicht etwa Berberin enthielten, doch entstand in keinem Falle ein Nd. (Pharmaceut. Review **26**. 132—37. Mai.) HEIDUSCHKA.

H. Schneider u. **E. Seligmann**, *Studien zur Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel.* Die Angaben über die Prüfungsergebnisse an den gleichen chem. Desinfektionsmitteln sind in der Literatur sehr schwankend, je nach der Prüfungsmethodik der Untersucher. Auf Veranlassung PROSKAUERS haben daher Vff. zahlreiche Unterss. angestellt, um die hierbei in Betracht kommenden Fehlerquellen zu ermitteln u. nach Möglichkeit abzustellen. Diese Unterss. erstreckten sich einmal auf die Zus. der Nährböden; als Indicator für die Rk. des Nährbodens benutzten Vff. Brillantgelb (einen aus Diaminostilbendisulfosäure u. Phenol hergestellten Azofarbstoff) neben Lackmus, dann auf die Resistenzschwankungen der Testbakterien. Man muß während der Dauer einer Versuchsreihe als Nährbouillon und Nähragar stets den gleichen, aus demselben Fleisch u. unter denselben Bedingungen bereiteten Nährboden verwenden. Hierdurch werden die Resistenzschwankungen eliminiert. Eine weitere Fehlerquelle bildet in vielen Fällen die Herst. der Desinfektionslagg., soweit es sich um fl. Desinfektionsmittel handelt, ferner kommt es auf die Temp. bei den Verss. an. Der schwankenden Zus. der Desinfektionsmittel muß ebenfalls Rechnung getragen werden; besonders bei Kresolpräparaten sind diese Schwankungen nicht selten. Desinfektionsverss. sind nur vergleichbar, wenn gleichzeitig ein Vers. mit einem Desinfektionsmittel von bekannter Wrkg. unter gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Das zum Vergleich herangezogene Desinfektionsmittel muß eine absol. konstante chem. Zus. haben (reines Phenol, Sublimat u. dgl.). Außerdem ist bei der Wertbemessung der Desinfektionsmittel zwischen der Tötungskraft und den entwicklungshemmenden Eigenschaften derselben zu unterscheiden. Erst durch Erkennung u. Ausschaltung der letzteren ist es möglich, die Tötungskraft u. damit den wahren Desinfektionswert eines Präparates zu bestimmen. Durch Desinfektionsmittel geschwächte Bakterien unterliegen den entwicklungshemmenden Einflüssen der Antiseptika in sehr viel stärkerem Maße, als n. Bakterien.

Die Mittel, durch die man die entwicklungshemmende Wrkg. der bei den Verss. in die Nährmedien mit hineingebrachten Desinfizientien neutralisiert, dürfen an sich nicht antibakteriell wirken, selbst wenn sie im Überschuß angewandt werden; sie müssen mit dem Desinfektionsmittel sofort eine feste, nicht reversible Bindung eingehen; der aus der Bindung entstehende Körper darf keine entwicklungshemmenden oder bakterienschädigenden Eigenschaften haben. Zur Neutralisation verwenden Vff. besondere Reagensröhrchen, die 1—2 cm unterhalb des Randes eine Ausbuchtung besitzen; hier wird das Testobjekt mit dem Neutralisationsmittel gemischt. Phenol und Kresole z. B. werden durch Alkali abgestumpft, aromatische KW-stoffe wie Naphthalin, N-haltige Verunreinigungen der Teerprodd. (Pyridin, Chinolin, Akridin u. a. m.) durch Emulsionierung u. Lsg. in Öl fortgeschafft.

Im Anschluß an diese Unterss. teilen Vff. die Resultate von Prüfungen des *Desinfektionswertes des Chinosols und des Cyllins* mit. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **58**. 412—40. Berlin. Chem. Abtlg. des Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

M. Neisser, *Über zwei Hausapparate zur Ozonisierung von Wasser.* Vf. prüfte zwei Ozonapparate der Firma FELTEN & GUILLEAUME-Lahmeyerwerke A.-G. Frankfurt a. M., bei denen die O_3-Erzeugung durch den Strom der Lichtleitung erfolgt, u. die Mischung des O_3 mit dem W. mittels einer an den Wasserhahn angesetzten Saugdüse geschieht. Das durch den Wasserstrom angesaugte O_3 mischt sich be-

Digitized by Google

sonders innig mit dem W. Das Öffnen des Wasserhahnes bewirkt zugleich die O_3-Erzeugung u. die Mischung des O_3 mit dem W. Der O_3-Erzeuger besteht bei beiden Apparaten aus einem in einen Schutzkasten eingebauten Hochspannungstransformator $^{120}/_{5000}$ Volt mit Plattenkondensator. Die Platten des Kondensators sind aus Glas mit Metallbelag und haben geringen Abstand voneinander. In dem Raume zwischen den Platten entstehen die violetten, einen Teil des O_2 in O_3 umwandelnden Ausstrahlungen. Bei höherer Temp. findet eine Umwandlung von O_3 in O_2 nicht statt, weshalb auch die von der Saugdüse stetig angesaugte Luft zur Kühlung dient. Bei 120 Volt, 45 Perioden angeschlossen, verbrauchte der O_3-Erzeuger 0,55 Amp.; die erzeugte O_3-Menge betrug 5—6 mg pro l. Luft bei etwa 2 l Luft in der Minute. Die Emulsion von O_3 u. W. geschieht durch den Emulseur System „Otto". — Bei einem W., das wenig organ. Stoffe enthält, daher für die Ozonisierung besonders geeignet war, und bei inniger Mischung mit genügenden Mengen O_3 trat sofortige Sterilisierung ein. Wie Ohlmüller, Proskauer und Schüder und noch andere wiederholt konstatiert hatten, ist die chemische Qualität des W. ausschlaggebend für die Sicherheit der Sterilisierung durch O_3. (Arbb. a. d. Kgl. Inst. f. experim. Therap. zu Frankfurt a. M. **1908**. Hft. 4. 81—88. Juni. Bakter. Abtlg.)
Proskauer.

Walter Conrad, *Über die Fortschritte in der Verwendung großer elektrischer Öfen zur Fabrikation von Calciumcarbid und hochprozentigem Ferrosilicium.* Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über die Entwicklung der Industrie der in der Überschrift genannten Verbb., beschreibt eine Reihe von Öfen, ihre Vorzüge u. Nachteile. (Stahl u. Eisen **28**. 793—800. 3/6. [3/5.] 836—46. 10/6. Wien.) Meusser.

Karl Zulkowski, *Ein Studienplan für die weitere Erforschung der hydraulischen Bindemittel.* (Fortsetzung von S. 107.) Nachdem die Elementarhydraulite genügend erforscht sind, empfiehlt Vf. die Synthese wohldefinierter Hydraulite, vor allem die folgenden: Mischungen, in denen das Verhältnis von SiO_2, 2 CaO : Al_2O_3, 2 CaO nicht = 1 : 1 ist. Diese sind zum Teil schon durch Schott dargestellt worden. Ferner wäre ein Normalzement $2SiO_2$, Fe_2O_3, 6 CaO herzustellen, u. in diesen Fe_2O_3 durch Al_2O_3 zu ersetzen. In einer anderen Versuchsreihe wäre SiO_2 durch B_2O_3 oder SnO_2 zu ersetzen. Größeres Interesse bieten solche Doppelverbb., bei denen Kalk ganz oder teilweise durch Magnesium ersetzt ist. Solche Verss. sind schon von Gläßner früher unternommen worden (Chem. Ind. **1902**. 507; C. **1902**. II. 1369). Schott hat sich neuerdings ebenfalls mit solchen Verbb. beschäftigt (Verhandlungen des Vereins deutscher Portlandzement-Fabrikanten **1907**. 301). Über Verbb., in denen Titansäure die Kieselsäure ersetzt, hat Gläßner ebenfalls berichtet. Bei Zirkonsäure entsteht die Orthocalciumverb., u. bei dieser tritt keine Erhärtung ein.

Für die Verss. sind Öfen notwendig, welche hohe Temperaturen erreichen lassen. Dazu gehören Lichtbogenofen, Kryptolofen, mit Wassergas heizbare Öfen. (Stahl u. Eisen **28**. 810—13. 3/6.) Meusser.

E. Stern, *Die Mikrographie des Zements.* Dünnschliffe von Zement nach Le Chatelier (Ann. des mines **1887**. II. 345) weisen eine Anzahl Mineralbestandteile auf, die Törnebohm (Über die Petrographie des Portlandzements, Stockholm 1897) Alith, Belith, Celith u. Felith genannt hat. Der wichtigste, Alith, ist durch seine vier- und sechsseitigen Umrisse und durch seine optischen Eigenschaften sehr gut gekennzeichnet. Der Celith füllt als braune, stark doppeltbrechende Masse die Zwischenräume der Alithe aus. Belith und Felith sind selten. Dem Vf. ist es gelungen, den erhärteten oder den in Erhärtung begriffenen Zement im reflektierten Licht mikrographisch zu untersuchen. Seine Resultate sind:

Das Gefügebild des erhärteten Zements besteht aus zwei Arten von Bestand-

Digitized by Google

teilen, primären (vom Vf. als A bezeichnet) und sekundären (B). A ist wesentlich das unveränderte Zementkorn, innerhalb B vollziehen sich die Vorgänge des Abbindens und Erhärtens. Das Verhältnis von A zu B kann zahlenmäßig festgelegt werden. Das mikrographische Bild ändert sich im allgemeinen im Verlaufe des Abbinde- und Erhärtungsvorganges so gut wie nicht; bei monatelanger Einw. von W. auf Zement wächst B sehr langsam auf Kosten von A. Das aus A u. B zusammengesetzte, von der Herkunft des Zements im wesentlichen unabhängige Zementbild kann als „Normalbild" bezeichnet werden. Durch Ätzung des Zementschliffes kann A noch weiter aufgelöst werden. Die im erhärteten Zement erhalten gebliebenen Zementkörner bestehen zum großen Teil aus Alithgruppen. Geeignete Ätzmittel sind alkoh. HCl, alkoh. Jodlsg. und besonders 25%ige *Fluorwasserstoffsäure*. Eisenportlandzemente unterscheiden sich von Portlandzementen häufig schon durch das Normalbild. Durch die Flußsäurerk. ist es möglich, die Schlacketeilchen an prachtvollen Interferenzfarben zu erkennen und den Schlackegehalt annähernd quantitativ festzustellen. — Süßwasser verändert das Gefüge des Zements anders als Seewasser, Süßwasser mit 1—2% $MgSO_4$ verändert es wie Seewasser. — Je höher die Temp. ist, welches der Zement ausgesetzt wird, um so undeutlicher wird das Gefüge, indem B durch Abgabe von gebundenem W. zusammenschrumpft; bei 900° treten nur noch einige Gruppen von Alithen deutlich hervor. — Der Abbindevorgang besteht nach der Mikrographie darin, daß sich jedes Zementkorn mit einer sehr schmalen Zone umkleidet, die aus den Prodd. des Wasserangriffs auf Zement besteht. Damit ist die B. des Gefügebestandteiles B (Abbinden) in der Hauptsache beendet, und alle weiteren Vorgänge (Erhärten), die sich innerhalb B vollziehen, sind mikrographisch nicht weiter zu verfolgen, weil B im auffallenden Licht einheitlich aussieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1742—45. 23/5. [27/4. 13/4.*] Metallogr. Abt. d. Materialprüfungsamtes Großlichterfelde.) Bloch.

Albert Hiorth, *Vorläufige Resultate von Versuchen, Eisen und Stahl mittels Natriumdampfes zu reinigen.* Vf. schmolz verschiedene Roheisen (1 kg) in einem elektrischen Widerstandsofen, führte von oben eine Eisenstange, deren unteres Ende ein mit abgewogenem Na gefülltes Loch enthielt, ein; das Na entweicht explosionsartig als Dampf durch das geschmolzene Fe hindurch. Erhebliche Änderung erfuhr meistens nur der O_2-Gehalt. (Metallurgie **5**. 330—31. 8/6.) Groschuff.

F. Strohmer, *Über die Reinigung von Zuckersäften mittels unterchlorigsauren Salzen.* Vf. hatte Gelegenheit, ein patentiertes Saftreinigungsverf. (Rudolf Hafner, J. Vřeštál und O. Biemer, Österr. Pat. 30849) in der Praxis nachzuprüfen, und konnte feststellen, daß unter den vorgeschriebenen Bedingungen keine Inversion des Rohrzuckers stattfindet, und auch die chemische Zus. des Saftes nicht merkbar verändert wird. Das Verf. beruht auf der Einw. von unterchloriger S., bezw. unterchlorigsauren Salzen auf die Nichtzuckerstoffe in alkal. Zuckerlsg. mit nachfolgendem Einleiten von schwefliger S., und wird in der Weise ausgeführt, daß dem zu reinigenden Saft unterchlorigsaurer Kalk (Chlorkalk), mit Kalkmilch gemischt, in der Wärme beigemengt wird. Der Saft wird dann mit SO_2 bis zur schwachen Alkalität oder Neutralität gegen Phenolphthalein saturiert. Diese Reinigungsoperation empfiehlt sich erst dann anzuwenden, wenn die Nichtzuckerstoffe durch die üblichen Saftreinigungsverf. zum größten Teil bereits entfernt worden sind. Vf. konnte weiter durch seine Verss. feststellen, daß eine Bleichung oder Entfärbung des mit unterchlorigsaurem Kalk behandelten Saftes stattfindet. Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Würfelzucker. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 199—202. Chem.-techn. Versuchsstat. des Zentralvereins für Rübenzuckerind.) Brahm.

Digitized by Google

H. Fischek, *Raffinerieausbeuten.* In einer Tabelle gibt Vf. eine Zusammenstellung über die Zus. der in der dortigen Raffinerie seit 11 Jahren verarbeiteten Rohzucker. Ferner finden sich Angaben über die Ausbeute mit 2 Osmosen, 1 Osmose und ohne Osmose u. die Polarisationsverluste. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 499—501. Schönpriesen.) BRAHM.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Untersuchungen über Wasseranziehung des in Packhäusern aufgespeicherten Javazuckers.* Eine Reihe verschiedener Zuckerarten wurden bei wechselnden Tempp. und unter Variierung der Luftfeuchtigkeit längere Zeit hindurch auf ihre Hygroskopizität untersucht. Es zeigte sich, daß in erster Linie die relative Feuchtigkeit der Luft auf die Wasseranziehung des Zuckers von Einfluß ist, u. zwar schwankte die Grenze, oberhalb deren merkliche Mengen W. durch den Zucker aufgenommen werden, je nach der Reinheit des Zuckers bei den Beobachtungstempp. (24—33°) zwischen 70 u. 80. Um das Feuchtwerden des Zuckers nach Möglichkeit zu verhindern, empfiehlt es sich daher, einmal denselben möglichst dicht zu packen, um die Berührungsfläche mit der Luft auf ein Minimum zu reduzieren, und zweitens durch geeignete Ventilation dafür zu sorgen, daß die relative Feuchtigkeit der Luft den kritischen Punkt nicht übersteigt. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1908**. Nr. 5. 245—66. Sep. v. Vf.) HENLE.

Eduard Moufang u. **J. B. Brendlen**, *Zur Spitzmalsfrage.* Vff. haben wiederholt Spitzmalze in Händen gehabt, welche sich wie ein *echtes Mals* verhielten, d. h. von selbst verzuckerten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 263—65. 12/6. Chem. Lab. d. Brauerei TH. BOCH & Cie. Lutterbach im Elsaß.) MEISENHEIMER.

L. Kießling, *Saatgutbezeichnungen und Sorteneinteilung bei der Gerste.* Angabe der von der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft festgesetzten Bezeichnungen für Gerstensorten und Saatgut, sowie Erläuterungen dazu. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 261—63. 12/6. K. Saatzuchtanstalt Weihenstephan.) MEISENHEIMER.

Bechhold und **Voss**, *Zur Fettgewinnung aus Abwässern.* Die Verss. wurden in größerem Maßstabe von VOSS mit frischem Schlamm aus der Klärbeckenanlage zu Frankfurt a. M. ausgeführt u. bestätigen die Ergebnisse von Laboratoriumsverss., die BECHHOLD früher (Ztschr. f. angew. Ch. **12**. 849; C. **99**. II. 726) angestellt hat. VOSS verwendete viermal je 300 l Schlamm und einmal 330 l, die nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 von 60° auf 60—70° erwärmt und dann mit Bzn. (Kp. 100—110°) innig und anhaltend gemischt wurden. Nach der Trennung der Schichten wurde das Gewicht der Fettlsg. bestimmt, es betrug bei den 5 Verss. 63—94,5 kg, ferner in einer Durchschnittsprobe der Gehalt an Rohfett festgestellt und hieraus der Gehalt an Rohfett im cbm frischen Schlamm berechnet zu 14,63—19,91 kg, im Durchschnitt zu 16,71 kg. Diese Verss. beweisen, daß bei der direkten Extraktion frischen Schlammes, wobei kostspielige Vorprozesse (Trocknung) vermieden werden, der volle Fettgehalt dem Schlamme entzogen wird. Zum Schluß wenden sich die Vff. gegen TILLMANNS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 121; C. **1907**. II. 1195), der bei seiner Besprechung der Kläranlage in Frankfurt a. M. die vorgenannten Verss. der Vff. nicht erwähnt hat. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1315—18. 12/6. [28/4.] Frankfurt a. M. u. Darmstadt.) RÜHLE.

Digitized by Google

Patente.

Kl. 8m. Nr. 199559 vom 19/2. 1907. [22/6. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Färben von Acetylcellulose.* Gegenstände aus *Acetylcellulose*, wie *Kunstfäden*, werden von W. nicht benetzt und können daher mittels wss. Farbstofflsgg. nicht oder nur wenig gefärbt werden; dies wird nunmehr dadurch ermöglicht, daß die Acetylcellulose zunächst mit organischen Substanzen oder deren Lsgg. in W., wie verd. *Eisessig*, verd. *Alkohol*, *Anilin* oder *Äther*, *Seifenlösungen* etc., behandelt wird, wodurch ihre Oberfläche derart verändert wird, daß sie nunmehr von den wss. Farbstofflsgg. benetzt wird. So werden von der so behandelten Oberfläche beispielsweise Methylenblau, Malachitgrün, Fuchsin, Safranin etc. und sogar solche Farbstoffe, die unl. oder nur wl. in W. sind, wie Anthracenfarbstoffe, auch Küpenfarbstoffe aus den Küpen und im ungeküpten Zustande aus wss. Farbbädern rasch aufgenommen und liefern wesentlich sattere Färbungen als nicht vorhandelte Acetylcellulose. Das Verf. des Pat. 193135 (vgl. C. **1908**. I. 183) beruht vermutlich auf demselben Vorgang wie hier.

Kl. 12i. Nr. 199193 vom 19/5. 1907. [23/6. 1908].

Th. Goldschmidt, Essen (Ruhr), *Verfahren zur Herstellung von Siliciden des Calciums, Bariums und Strontiums.* Zur Herst. dieser Legierungen werden z. B. zwei Gewichtsteile Kalk mit einem Gewichtsteil Silicium gemischt und in einem Tiegel erhitzt bis auf etwa die Temp. des schm. Gußeisens, wobei unter teilweiser Verbrennung des Siliciums der Kalk teils reduziert wird und teils in die Schlacke übergeht. Der Rest des Siliciums bildet die *Calcium-Silicium-Legierung*. Es bildet sich eine fl. Kalksilicatschlacke, deren Zus. so geleitet werden kann, daß sie beim Erkalten zu Pulver zerfällt und so die Abscheidung der einzelnen in ihr verstreuten Körner der Calcium-Silicium-Legierung durch Sieben gestattet. Diesen leichten Zerfall kann man durch Zugabe von *Flußmitteln* sichern, bezw. erleichtern; am besten bewährt hat sich die Zugabe von Flußspat und Chlorcalcium. Die Rk., deren Eintreten dadurch gekennzeichnet ist, daß kurz vorher die Mischung, die eine verhältnismäßig lockere ist, zusammenfällt und teigig wird, verläuft nach der Formel: $5CaO + 5Si = 2CaSi_2 + 3CaO, SiO_2$.

An Stelle von Kalk (CaO) kann natürlich auch kohlensaurer Kalk genommen werden oder jedes Kalksalz, das beim Erhitzen CaO liefert. Wenn man an Stelle von Silicium das niederprozentige Ferrosilicium nimmt, so hat das den Vorteil, daß dadurch eine spezifisch schwerere Legierung entsteht, die nicht wie das reine Calcium-Silicium an der Oberfläche des Tiegels sich abscheidet, sondern eher geneigt ist, einen Regulus am Boden des Tiegels zu bilden. Nimmt man reines Silicium oder ein sehr hochprozentiges Silicium, so scheidet sich stets das Calcium-Silicium mit etwa 38% Calcium mehr im oberen Teil der Reaktionsmasse ab. Fügt man andere aktive oder inaktive Metalle, wie *Aluminium*, *Mangan* etc., der M. hinzu, so kann man auf diese Weise diese Metalle in die Legierung hineinbringen, soweit die thermischen Verhältnisse diese Einführung gestatten. Je nachdem das Verhältnis zwischen Kalk und Silicium gewählt wird, wobei auch die Tempp. eine gewisse Rolle spielen, kann man ein Calcium-Silicid erhalten, welches mehr oder weniger Calcium enthält. MOISSAN hat bereits in gleicher Weise die vorgenannten Silicide im elektrischen Ofen dargestellt, und unterscheidet sich das neue Verf. davon lediglich durch die Benutzung nicht elektrisch betriebener Öfen und durch die Erzeugung der leicht zerfallenden Schlacke, wodurch eine große quantitative Ausbeute erzielt wird.

Digitized by Google

Kl. 12i. Nr. 199561 vom 14/5. 1907. [18/6. 1908].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., **Berlin**, Bitterfeld, *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffdioxyd aus Stickoxydluftgemischen mit geringem Stickoxydgehalt.* Das Verf. beruht auf der bekannten Kondensation des *Stickstoffdioxyds* durch starke Abkühlung von dasselbe enthaltender Luft. Wird aber das auf elektrischem Wege gewonnene Gemisch aus *Stickoxyd* und Luft durch ein auf -30° abgekühltes Rohr geleitet, so setzt sich nur ein sehr geringer Bruchteil des sich dabei bildenden Stickstoffdioxyds an den Rohrwandungen ab, die Hauptmenge verläßt das Rohr als feiner Nebel, der sich nur durch sehr umfangreiche Kühlanlagen u. auch dann nur unvollständig gewinnen läßt. Diese Erscheinung der *Nebelbildung*, die auch bei der bisher üblichen technischen Gewinnung der Salpetersäure aus Schwefelsäure und Salpeter einen Verlust bedingt, fällt bei der auf *elektrischem Wege herzustellenden Salpetersäure* deshalb erheblich ins Gewicht, weil der prozentuale Gehalt der mit dem elektrischen Flammenbogen behandelten Luft an Stickoxyd so gering ist. — Nach dem neuen Verf. wird nun in sehr einfacher Weise sämtliches kondensiertes Stickstoffdioxyd dadurch gewonnen, daß das Gemisch von Luft u. Stickstoffdioxyd durch eine sehr schnell rotierende Trommel geschickt wird, wobei entweder das Gemisch vorher oder die Trommel selbst durch geeignete Vorkehrungen gekühlt wird. Man muß dafür sorgen, daß sämtliches Gas an der Wandung der Trommel vorbeistreichen muß, um die schnellste Rotation zu erfahren. Die Fliehkraft schleudert dann das zu Nebel kondensierte Stickstoffdioxyd zugleich mit dem in der Luft enthaltenen kondensierten Wasserdampf an die Wandung, die mit einer geeigneten Vorkehrung zu versehen ist, so daß man die entstandene Fl. während des Betriebes heraussaugen und sie in üblicher Weise auf 40-grädige Salpetersäure, oder mittels elektrolytisch erzeugten *Sauerstoff* in der Kälte zu *rauchender* und *kons. Salpetersäure* verarbeiten kann. Auch kann man dem Luftstickstoffdioxydgemisch vor der Zentrifugierung geringe Mengen Wasserdampf zusetzen, so daß gleich ein Teil des Stickstoffdioxyds in Salpetersäure übergeführt wird, ohne daß eine erhebliche Verdünnung der Salpetersäure bewirkt wird.

Kl. 12i. Nr. 199972 vom 8/3. 1906. [3/7. 1908].

Ernst Silberstein, Berlin u. **Drägerwerk, Heinr. u. Bernh. Dräger**, Lübeck, *Apparat zur Herstellung luftfreien, gepreßten Sauerstoffs aus einer Wasserstoffsuperoxydlösung.* Der neue App. dient zur Darst. völlig luftfreien, chemisch reinen *Sauerstoffs*, wie er zur subcutanen oder parenchymatösen Einspritzung bei Behandlung gewisser Krankheiten u. auch bei der Röntgendurchleuchtung Anwendung findet, aus Wasserstoffsuperoxydlsgg. mittels Katalysatoren; er besteht aus zwei übereinander angeordneten gegen die Außenluft abgeschlossenen Gefäßen, welche miteinander nur durch ein bis in den unteren Teil des unteren, d. h. des Entwicklungsgefäßes, reichendes Steigrohr lösbar verbunden sind. Dieses Steigrohr dient gleichzeitig zum Einführen der Katalysatorpillen und ist zu diesem Zweck mit einem durch das obere Gefäß nach außen hindurchragenden, für den Durchtritt der Fl. mit seitlichen Löchern versehenen und oben, um den Luftzutritt unmöglich zu machen, durch einen Schraubenstöpsel verschlossenen Führungsrohr verbunden.

Kl. 12i. Nr. 199958 vom 16/7. 1905. [3/7. 1908].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Umwandlung von Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd.* Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die Umwandlung von *Überschwefelsäure* in *Wasserstoffsuperoxyd* durch Erhitzen einer Überschwefelsäurelösung mit konzentrierter Schwefelsäure nunmehr ohne Sauerstoffverluste gelingt, wenn dabei eine von *Katalysatoren* vollkommen freie Lösung Verwen-

Digitized by Google

dung findet. Der hierzu erforderliche Reinheitsgrad der Lösungen ist allerdings ein ganz außerordentlich hoher. Selbst Lösungen, die auf Wasserstoffsuperoxyd allein noch keine merkliche katalytische Wrkg. ausüben, ergeben bei der genannten Umwandlung, besonders in der Wärme, noch beträchtliche Sauerstoffverluste. — Die Herstellung der zur Umwandlung in Wasserstoffsuperoxyd bestimmten Überschwefelsäurelösungen muß daher mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Nicht nur müssen alle in Betracht kommenden Reagenzien durch Umkrystallisieren, Destillieren etc. sorgfältig gereinigt werden, sondern es ist besonders wichtig, Verunreinigung der Lsg. während der Elektrolyse zu vermeiden. Dies ist dadurch erschwert, daß die zur Elektrolyse erforderlichen Gefäße, Stromzuführungen, Kühlschlangen, besonders aber die Elektroden u. Diaphragmen meist Spuren von Eisen u. sonstigen Metallverbb. enthalten, die sie während der Elektrolyse allmählich an die Lsg. abgeben. Aus diesem Grunde sind die mit neu zusammengestellten App. erhaltenen Lsgg. zur Wasserstoffsuperoxydgewinnung meistens nicht geeignet. Die in Betracht kommenden Gerätschaften müssen daher sorgfältig aus möglichst säurefesten und eisenfreien Materialien hergestellt werden, und es empfiehlt sich, sie noch vor der Verwendung wiederholt mit verd. Schwefelsäure auszukochen. Auch das als Anodenmaterial verwandte *Platin* darf nicht, wie das häufig der Fall ist, irgendwelche anodisch lösliche Metalle enthalten. Die in Lsg. gehenden Platinspuren können durch Einsetzen einer Hilfskathode weitgehend beseitigt werden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Lösungen herzustellen, die die Umwandlung der Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd selbst bei erhöhter Temperatur mit nahezu theoretischen Ausbeuten gestatten. Es werden dann die durch die nachstehenden Gleichungen (I. u. II.) gekennzeichneten, die Sauerstoffverluste bedingenden Zersetzungen der Überschwefelsäure u. der als Zwischenprod. bei der Umwandlung entstehenden CAROschen S. völligv ermieden.

$$\text{I.}\quad H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_4 + O_2,$$
$$\text{II.}\quad H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2.$$

Kl. 12k. Nr. 199973 vom 6/6. 1906. [2/7. 1908.]

Georg Erlwein, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Cyangas und Cyanverbindungen*. Dem Verf. liegt die bekannte Tatsache der B. von Cyan, bezw. Cyaniden im Eisenhochofenbetrieb zugrunde; dasselbe ist indessen von diesem Betrieb gänzlich unabhängig und besteht im wesentlichen darin, daß man *Stickstoff* oder Gemische von *Stickstoff mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff*, oder von *Stickstoff mit Kohlenoxyd* u. *Wasserstoff* durch *flüssiges Eisen* leitet, welches durch aufgeschichteten Koks oder andere Kohlenarten mit Kohlenstoff gesättigt erhalten wird. Dabei wird das gekohlte Eisen, z. B. durch Knallgas oder Erhitzung im elektrischen Ofen, auf Temperaturen gebracht, die bei Hochöfen nicht in Betracht kommen. Infolgedessen entstehen weit höhere Ausbeuten an Cyan. Praktisch verfährt man so, daß man auf Roheisen, welches sich im Ofen mit Außenfeuerung oder im elektrischen Induktions- oder Widerstandsofen befindet, Koks oder andere Kohlenarten schichtet und durch die fl. Eisenmasse bei den Cyanbildungstemperaturen von mindestens 1500—1800° Stickstoff oder stickstoffhaltige Gasgemische wie Generator-, Dowson- und Wassergas leitet. Es verbindet sich dabei ein Teil des Stickstoffs mit dem im Eisen gelösten Kohlenstoff zu Cyan, welches dann weiter nach bekannten technischen Methoden auf Cyanid, bezw. Cyanat oder auch auf Ammoniak verarbeitet werden kann. Das vom Cyan befreite Gas kann wieder im Kreislauf dem carburierten Eisenbad zugeführt werden.

Kl. 12o. Nr. 199549 vom 26/2. 1905. [20/6. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, *Verfahren*

Digitized by Google

zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung. In den Patentschriften 96495, 135835 u. 159748 (C. **98**. I. 646; **1902**. II. 1228 u. **1905**. I. 1197) sind Verff. zur Herst. haltbarer *Chlorjodfette* und *Jodfette* beschrieben, welche darin bestehen, daß man entweder Chlorjod oder Jodwasserstoffgas oder Jod und reduzierende Mitteln auf die Fettkörper einwirken läßt in Mengen, die zur B. der theoretisch möglichen höchst gejodeten Verbb. unzureichend sind. Es wurde nun gefunden, daß man auch durch erschöpfende Behandlung mit derartigen Jod anlagernden Reagenzien zu haltbaren und therapeutisch brauchbaren Jodfetten gelangen kann. Das Verf. beruht darauf, daß *Fette* mit niedriger HÜBLscher Jodzahl, z. B. *Cocosfett*, mit solchen Jodierungsmitteln erschöpfend behandelt werden, welche kein Chlorjod anlagern. Die so erhaltenen Jodfette eignen sich in hervorragender Weise zu Heilmitteln, zumal sie ihres ausgezeichneten Geschmackes wegen sehr gern genommen und gut vertragen werden. Der gute Geschmack der Fette mit niedriger Jodzahl, z. B. *Cocosbutter* und *Kakaobutter*, überträgt sich auch auf diese Derivate. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die *Jodierung* von Kakaobutter mit alkoh. Jod und wss. Jodsäure bei 60°.

Kl. 12o. Nr. 199550 vom 6/6. 1906. [20/6. 1908].

Pierre Coulin, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe.* Die Prüfung der Prodd., die nach dem Verf. des Pat. 198483 (S. 119) durch die Einw. von SS. auf die labile Verb. der *Citraldihydrodisulfosäure* und die nachfolgende Infreiheitsetzung mittels Alkali erhalten werden, hat ergeben, daß *Citralhydrat* nicht der einzige dabei entstehende Aldehyd ist, sondern daß insbesondere auch die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile aus einem Gemisch von Aldehyden bestehen, die sich vom Citral durch ein viel höheres, mehr als 0,940 bei 15° betragendes spez. Gewicht unterscheiden. Es hat sich ferner herausgestellt, daß, wenn die Mischung dieser Aldehyde und des Citralhydrats, d. h. das Aldehydgemisch, so wie es erhalten wird, wenn man das Prod. der Säurewirkung auf die labile dihydrodisulfosaure Verb. des Citrals mittels Alkali in Freiheit setzt, mit Aceton durch alkal. Agenzien kondensiert wird, ein Gemisch von Kondensationsprodd. entsteht, das bei der Einw. von SS. unter gewissen Bedingungen ein Gemisch von Riechstoffen liefert, dessen Geruch und Eigenschaften von denen des bekannten *Jonons* abweichen, trotzdem letzteres einen wesentlichen Anteil dieses Gemisches ausmacht. Insbesondere verleihen die neuen Körper, die in dem wohlriechenden Gemisch vorhanden sind, diesem einen eigenartigen, etwas an Rosen u. Iron erinnernden Geruch, während gleichzeitig die Geruchsbeständigkeit erhöht wird. Die Kondensation des Aldehydgemisches mit Aceton kann entweder in Ggw. von W. oder unter Ausschluß von W., event. in Ggw. eines Lösungsmittels, stattfinden.

Als alkal. Agenzien sind besonders geeignet: Alkali- u. Erdalkalimetallhydrate, Erdalkalimetalloxyde und Superoxyde, Natriumsuperoxyd, Natriumamid, Natriumäthylat etc. Anstatt das Aldehydgemisch durch Alkalien in Freiheit zu setzen, kann die Mischung auch nach Hydrolysierung der dihydrodisulfosauren Verb. des Citrals mit einer S. durch Natriumhydroxyd schwach alkal. gemacht und darauf nach Hinzufügen eines Acetonüberschusses das Ganze etwa 48 Stunden lang geschüttelt werden. Nach Ablauf dieses Zeitraumes werden die entstandenen Acetonkondensationsprodd. durch Alkali in Freiheit gesetzt. Die Überführung der Kondensationsprodd. in wohlriechende Körper wird mittels konz. oder mäßig konz. SS. in der Kälte oder bei mäßiger Temp. oder auch unter andauerndem Kochen mit verd. SS. ausgeführt. 100%ig. Ameisensäure kann auch bei Wasserbadtemperatur verwendet werden.

Digitized by Google

Kl. 12e. Nr. 199551 vom 23/9. 1906. [18/6. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Thioindigoweiß.* Anderweitig wurde gezeigt, daß bei der Einw. von Alkalithiosulfaten oder Erdalkalithiosulfaten in Ggw. von W. auf *3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure*, bezw. auf *3-Oxy(1)thionaphthen* bei Tempp. über 100° *Thioindigorot* entsteht. Gemäß vorliegender Erfindung gelangt man nun zum *Thioindigoweiß*, wenn man obige Rk. in Ggw. von Glycerin vornimmt.

Kl. 22h. Nr. 198845 vom 26/2. 1905. [2/6. 1908].

Willy Baringer, Berlin, *Verfahren zur Überführung von Manilakopal, Sandarac und anderen alkohollöslichen Harzen in den zur Bereitung von Polituren geeigneten Zustand.* Das Verf. bezweckt die Herst. von *Tischlerpolituren* aus *Manilakopal*, *Sandarac* und anderen alkohollösl. Harzen. Die bisherigen Verss., derartige Harze zu diesem Zwecke statt des teuren Schellacks zu verwenden, sind stets daran gescheitert, daß diese Harze sich schon bei gewöhnlicher Temp. mit dem Polieröl verbinden und damit eine schmierige und klebrige M. bilden, so daß es nicht gelingt, diese Harze auf der zu polierenden Fläche so fein zu verteilen, wie dies mit Hilfe sehr geringer Ölmengen durch eine alkoh. Schellacklsg. erreicht werden kann. Es wurde nun gefunden, daß die genannten und andere alkohollösliche Harze durch Erhitzen mit fettem Öl die Eigenschaft erlangen, das zum Polieren erforderliche Öl abzustoßen und sich daher wie Schellack verarbeiten lassen; die damit erzielten Polituren sind von denjenigen des Schellacks nicht zu unterscheiden. Demnach besteht das neue Verf. darin, daß Manilakopal, Sandarac oder andere alkohollösliche Harze im gepulverten Zustand mit 1—5% fettem Öl innig vermischt, langsam bis zur dickflüssigen Beschaffenheit erhitzt werden u. die dickflüssige M. während etwa ½—1 Stde. unter fortwährendem Umrühren in diesem Zustand erhalten wird. Von den Kopalen lassen sich nur die alkohollöslichen Manilasorten für den vorliegenden Zweck verwenden, nicht aber die alkoholunl. Kauri- und Zansibarkopale.

Kl. **28a. Nr. 198782** vom 9/4. 1907. [2/6. 1908].

Carl Feuerlein, Feuerbach-Stuttgart, *Verfahren zum Entfärben von Gerbstoffextrakten.* Die Entfärbung von *Gerbstoffextrakten*, namentlich des stark (rot) gefärbten *Mangroveextrakts*, gelingt mit den bisher angewandten Bleichmitteln Sulfit, Bisulfit, Rongalit, bezw. Hydrosulfit, Natriumhypophosphit nicht besonders; ohne Gerbstoffverlust soll nun eine vollständige und dauernde Entfärbung mittels *Chromoverbb.*, z. B. *Chromochloridsulfat*, *-acetat* u. a. bewirkt werden können. Dabei spielt neben dem Reduktionsvorgang ein physikalischer Vorgang, nämlich ein teilweises Verdecken der roten Farbe des Mangroveextraktes durch den schmutzig olivgrün gefärbten *Chromgerbstofflack*, eine Rolle. Bei schwächer gefärbten Extrakten, z. B. *Quebrachoextrakten*, genügt schon ein bloßer Zusatz eines *Chromisalzes*, um sie vollständig zu entfärben. Als Chromisalze eignen sich besonders basische Salze, z. B. *basisches Chromisulfat* oder *-chlorid*, *organische komplexe Chromsalze*, sogen. *Chromgerbextrakte*, ferner die *Chromsalze* schwacher SS., wie *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Thioschwefelsäure*, *schweflige Säure.*

Kl. 40c. Nr. 199258 vom 30/5. 1907. [10/6. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Zwischenerzeugnissen.* Das Verf. ist ein kombiniertes, indem es die elektrolytische Raffination des Kupfersteins mit der unmittelbaren Gewinnung des Kupfers aus Erzen zu einem Prozesse vereinigt, und ist gekennzeichnet durch die gleichzeitige Verwendung von aus dem

Digitized by Google

reichen Rohmaterial erschmolzenen Anoden, stark rotierenden Kathoden und schwefliger Säure in dem aus durch Auslaugen der armen Erze gewonnenen Kupferlaugen bestehenden Elektrolyten. Die schweflige Säure wirkt als Depolarisator und gibt außerdem dem Elektrolyten den erforderlichen Gehalt an freier S.; an der Anode werden nur Kupfer und Eisen gelöst, während an der Kathode nur Kupfer ausgeschieden wird; der Elektrolyt wird beständig kupferärmer und eisenreicher, bis fast alles Kupfer durch Eisen ersetzt ist; in diesem Moment wird die Lsg. entfernt u. durch eine frische ersetzt, welche gleichfalls durch Auslaugen von Erz erhalten wurde.

Kl. 40a. Nr. 199437 vom 13/12. 1906. [13/6. 1908].

Karl Kaiser, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren zur Behandlung von Erzen und Hüttenerzeugnissen, die flüchtige Metalle neben nicht flüchtigen enthalten, im elektrischen Ofen.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Erze etc. im elektrischen Ofen geschmolzen und vor der Behandlung mit reduzierendem Gas erst in demselben Ofen einer Vorbehandlung mit oxydierenden Gasen, wie Luft, unterworfen werden. Diese Vorbehandlung mit Oxydationsgasen gestattet eine vollständige Trennung der flüchtigen Metalle von den nicht flüchtigen; z. B. die *Trennung des Zinks von Eisen in Kiesabbränden* u. dgl. Die Luftbehandlung begünstigt wesentlich die Trennung der einzelnen Metalle, die sich scheinbar in einer Art Legierung in manchen Rohstoffen befinden. Die *Luftbehandlung* erweist sich auch bei *sulfiden Erzen* sehr vorteilhaft, da das vorgängige Rösten derartiger Erze fortfallen kann, indem man z. B. die Erze direkt im *elektrischen Ofen* erhitzt und in die geschmolzene M. Luft einbläst oder durchsaugt, worauf man nach genügender Oxydation die reduzierenden Gase einwirken läßt.

Kl. 78c. Nr. 198703 vom 9/6. 1905. [29/5. 1908].

Wenceslaus Nikolsky, St. Petersburg, *Verfahren zum Abdestillieren des Lösungsmittels aus frisch bereiteten Strängen rauchlosen und rauchschwachen Pulvers.* Dieses Verf. ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die Stränge sofort nach ihrem Austritt aus der Presse, wo sie also noch einen großen Teil des sich leicht ausscheidenden Lösungsmittels enthalten, in einem geschlossenen Raum allmählich erwärmt werden; die sich hierbei entwickelnden Dämpfe des Lösungsmittels werden in einem Kühler unter gleichzeitiger Anwendung vom Kompression kondensiert, während die sich nicht verdichtenden Dämpfe ihrer ursprünglichen Entstehungsstelle wieder zugeführt werden, so daß sich die Stränge stetig in einer hinreichenden Atmosphäre von Lösungsmittel befinden, infolge dessen sich keine feste Rinde auf der Strangoberfläche bilden kann, und auch ein vollständiges Austrocknen des Stranges vermieden wird. Nach genügendem Trocknen der Stränge werden dieselben allmählich abgekühlt.

Kl. 80b. Nr. 199243 vom 15/12. 1907. [6/6. 1908].

Charles de la Roche, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines weißen Portlandzements.* Einen weißen und daher färbungsfähigen Portlandzement erhält man nun, indem man *Glas*, *Feldspat* od. dgl. mit *Tonerde* oder *Tonerdehydrat* (an Stelle des bisher zu gleichem Zweck benutzten Kaolins) mit gebranntem oder gelöschtem *Fettkalk* (statt kohlensauren Kalks wie bisher) mischt und das Gemenge brennt. Auch kann man eine künstliche *Puzzolanmasse* herstellen, indem man Glas, Feldspat od. dgl. mit Tonerdehydrat brennt, nach dem Abkühlen pulvert und mit 2—3 Vol. gebranntem oder seinem Äquivalent an gelöschtem Kalk vermischt und verarbeitet.

Schluß der Redaktion: den 6. Juli 1908.

Digitized by Google

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels
Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,

Chemiker am Militärversuchsamte.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

Preis 4 Mark.

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav.

Preis 2 Mark.

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft. Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine
Beschreibung der Hauptmethoden,
welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. groß-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 M.

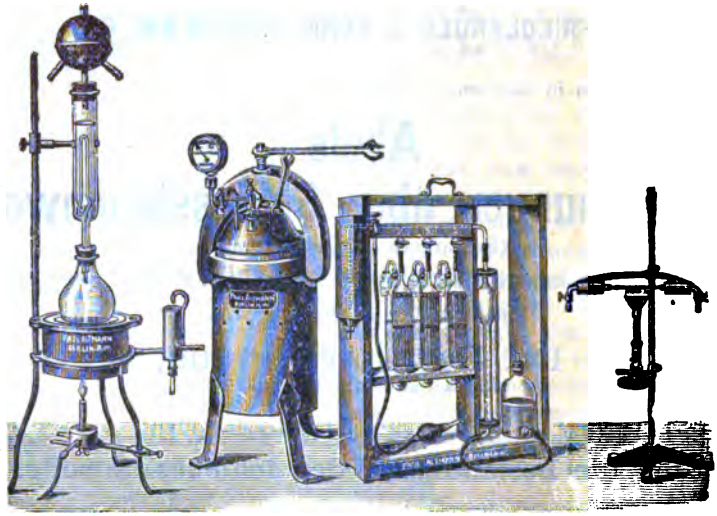
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 2 Mark.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1891:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰. ←

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
SEP 28 1908

Nr. 4. 1908. Bd. 2.
S. 277—368. 29. Juli.

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**
Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Stoltzenberg (H.), Kühler 277.
Ubbelohde (L.), Druckmessung bei der Vakuumdest. 278.
Wasserstrahlluftpumpe 278.
Dolezalek (F.), Binantelektrometer 278.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thiesen (M.), Zustandsgleichung der Metalle 278.
Oddo (G.) u. Scandola (E.), Zustand der Stoffe in absol. H_2SO_4 278.
Lehmann (O.), Künstl. Zellen mit flüssig-krystallin. Wänden 279.
Traube (I.), Osmotische Kraft 280.
Oechsner de Coninck (W.), Ionisation bei chem. Rkk. 280.
Buisson (H.) u. Fabry (Ch.), Eisenlichtbogen 280.
Rebenstorff (H.), Anwendungen einer Ableitung aus dem Mariotteschen Gesetz 280.
Trautz (M.), Chemilumineszenz 281.
McCracken (W.), Katalyse von Iminoäthern 281.

Anorganische Chemie.

Ruff (O.) u. Graf (H.), Dampfdruck des S bei niederen Tempp. 282.
Colefax (A.), Einw. von Kaliumsulfit auf Kaliumtetrathionat 282.
Amaduzzi (L.), Emissionsvermögen und Belichtung des krystallisierten Se 283.
Fischer (Franz) und Ringe (O.), Darst. von Argon aus Luft mit Calciumcarbid 283.
Giran (H.), Hydrate der Phosphorsäuren 285.
Besson und Rosset, Ammoniakal. Arsenchlorür 285.
Stock (A.) u. Holle (W.), Borstickstoff und Calciumborid 286.
Mügge (O.), Darst. der Kieselsäuren 287.
Hartley (H.), Jones (B. M.) u. Hutchinson (G. A.), Spontane Krystallisation von Natriumsulfatlsgg. 287.

Digitized by Google

Weyberg (Z.), Alumosilicat $K_2Al_2SiO_6$ 288. — Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$ 288.
Borelli (V.), Quecksilberverbb. mit komplexen Kationen 288.
Baubigny (H.), Löslichkeit des AgJ in Ammoniak 290.
Steubing (W.), Opt. Eigenschaften kolloidaler Goldlsgg. 290.
Delépine (M.), Alkalichloroiridate und -chloroiridite 291.

Organische Chemie.

Wedekind (E.) u. Weisswange (W.), Organische Chemie 291.
Lebeau (P.), Physikal. Eigenschaften des Butans und Isobutans 291.
Konsortium für elektrochemische Industrie, Acetylentetrachlorid 292.
Swarts (F.), Difluoräthylalkohol 292.
Van Hove (Th.), Darst. von Äthern 292.
Stritar (M. J.) u. Fanto (R.), Glyceridverseifung bei der Umesterung in homogenen Systemen 293.
Long (J. H.), Beständigkeit des Lecithins 293.
Long (J. H.) u. Gephart (F.), Verhalten von Lecithinemulsionen gegen Metallsalze und Nichtelektrolyte 293.
François (M.), Monomethylaminmagnesiumdoppelphosphat 294.
Auger, Einw. der Alkalien auf die Mono- und Dimethylarsinsäuren und ihre Jodsubstitutionsprodd. 294.
Tsakalotos (D. E.), Hydrate der Fettsäuren 295.
Pope (W. J.) u. Read (J.), Opt. Aktivität von Verbb. von einfacher Molekularstruktur 295.
Staudinger (H.) u. Ott (E.), Malonsäurehalbchloride, Malonsäureanhydride und ihre Überführung in Ketene 296.
Schrauth (W.) u. Schoeller (W.), Quecksilberdimalonsäuremethylester u. Oxyquecksilberessigsäureanhydrid 297.
Carré (P.), Lacton der Dioxy-3,4-buttersäure 298.
Bülow (C.) u. Schaub (F.), Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon 299.
Ehrlich (F.), Isoleucin 299.
Berl (E.) u. Smith jun. (W.), Cellulosenitrate und Cellulosecetonitrate 299.
Willgerodt (C.) u. Kok (B. R.), Derivate des 4-Nitro-2-jodtoluols mit mehrwert. J 300.
Lemoult (P.), Verbrennungs- und Bildungswärmen der Azoxyverbb. 301.
Benda (L.) u. Kahn (R.), Homologe und Derivate der Arsanilsäure 301.
Bertheim (A.), Diazophenylarsinsäure und ihre Umwandlungsprodd. 303.
Bodman (G.), Isomorphie zwischen Salzen von Bi und den seltenen Erden 304.
Suida (W.), Pikrate 304.
Gabriel (S.), δ-Aminoketonderivate 304.
Gabriel (S.) u. Colman (J.), ε-Aminoketon 305.
Torrey (H. A.) u. Kipper (H. B.), Hydrazone aromatischer Oxyketone. Alkaliunl. Phenole 306.
Torrey (H. A.) u. Brewster (C. M.), Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Resacetophenon 309.
Grandmougin (E.) u. Guisan (J.), Azoderivate der Salicylsäure 310.
Herzig (J.), Pollak (J.) u. von Bronneck (M.), Ellagsäure 311.
Herzig (J.), Tscherne (R.), Epstein (S.) u. v. Bronneck (M.), Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure 312.
Herzig (J.) u. Kohn (R.), Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe 313.
Fischer (Emil), Polypeptide 314.
Bougault (J.), Einw. der nascierenden unterjodigen S. auf die ungesättigten SS. Jodlactone 315.
Meerwein (H.), Kondensationsrkk. α,β-ungesättigter Aldehyde 317.
Zelinsky (N.) u. Gutt (J.), Anomale Spaltungsprodd. der Hexahydrobenzoesäure 319.
Kondakow (I.), Phellandren aus dem Wasserfenchelöl 319.
Rupe (H.) u. Ebert (A.), KW-stoff aus Isopulegon 319.
Enklaar (C. J.), Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper 320.
Merling (G.), Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde 321.
Staudinger (H.), Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde 322.
Herty (Ch. H.), Opt. Drehung von Terpentinölen 322.
Herty (Ch. H.) u. Dickson (W. S.), Flüchtiges Öl von Pinus serotina 323.
Roure-Bertrand fils, Ätherisches Öl aus der Muskatellersalbei 323.
Semmler (F. W.), Elemicin und Isoelemicin 323.
Wieland (H.) u. Stenzl (H), Additionen der höheren Stickstoffoxyde an doppeltungesättigte KW-stoffe 324.
Fosse (R.), Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverbb. 325.
Rainer (J.), Nitrobenzoylbenzoesäuren 326.
v. Liebig (H.), Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen 327.
Ipatjew (W.), Jakowlew (W.) u. Bakitin (L.), Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Ggw. von Nickeloxyd 327.
Ipatjew (W.) u. Philipow (O.), Hydrogenisation aromatischer Äther etc. in Ggw. von Nickeloxyd 327.
Kirpal (A.), Abbau des Chinolinsäure-β-esters 328.
Scholtz (M.), Stereoisomerie bei Verbb. mit asymmetr. C u. fünfwert. asymmetr. N 328.
Besthorn (E.), α-Chinolylphenylketon 329. — Chinaldinsäurechlorid 330.
Herschmann (F.), 9,10-Phenanthrochinolin 330.
Borsche (W.) u. Rottsieper (W.), Tetrahydroacridin und Acridin 331.
Hinsberg (O.), Oxychinoxaline 332.

Digitized by Google

Hugounenq (L.) u. Morel (A.), Proteinstoffe. Hydrolyse mit Hilfe von HF 332.
Skraup (Z. H.), Desaminoproteine 332.
Dugast (J.), Änderung der Eigenschaften des Glutens in Ggw. von schwefliger S. 333.

Physiologische Chemie.

Weisberg (J.), Linksdrehende Substanz in verdorbenen Rüben 333.
Tsujimoto (M.), Japanische Pflanzenöle 333.
Roure-Bertrand fils, Verteilung der Riechstoffe innerhalb der Pflanzen 333.
Greshoff (M.), Vorübergehende Anwesenheit von Blausäure im Farn 334.
Butkewitsch (W.), Umwandlung der Stärke in den Pflanzen; Nachw. der amylolytischen Enzyme 334.
Morse (F. W.), Einfluß der Temp. auf die Atmung der Äpfel 335.
Henderson (L. J.) u. Black (O. F.), Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Natriumdicarbonat, Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat bei Körpertemp. 335.
Henderson (L. J.), Theorie der Neutralitätsregulierung in lebenden Organismen 335.
Willard (J. T.), V. von Cu in Austern 335.
Hooper (D.), Fett des Himalaya Bären 336.
Albu (A.), Aschengehalt von Magensaft, Fäces und Sperma 336.
Carpiaux (E.), Assimilation des P u. Kalkes im Embryonalleben des Hühnchens 337.
von Knaffl-Lenz (E.), Lipoidverflüssigung und Cytolyse 337.
Pletnew (D.), Ausnutzungsversa. an normalen und habituell obstipierten Menschen 337.
Knapp (P.), Ernährung von Ratten mit künstl. Nahrung. Zusammenhang von Ernährungsstörungen mit Erkrankungen der Conjunctiva 337.
Rona (P.) u. Michaelis (L.), Parenteraler Eiweißstoffwechsel 338.
Hess (L.) u. Saxl (P.), Einw. des As auf die Autolyse 338.
Harnack (E.), Wirkung des Physostigmins auf muskuläre Organe 338.
Biberfeld (J.), Pharmakologische Studien über Pyrazolonderivate 338.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Lebedew (A.), Auftreten von Formaldehyd bei der zellfreien Gärung 339.
Pringsheim (H.), Unterdrückung der Fuselölbildung und die Mitwirkung von Bakterien an der B. höherer Alkohole bei der Gärung 339.
Nawiasky (P.), Umsetzung von Aminosäuren durch Bac. proteus vulgaris 339.
Südmersen (H. J.) und Glenny (A. T.), Nichtspezifische Rkk. des Malleins 340.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Paternò (E.) u. Cingolani (M.), Desinfektion von Trinkwasser 340.
Eber (A.), Tuberkelbazillengehalt der in Leipzig zum Verkauf kommenden Milch- und Molkereiprodd. 340.
Prescher (J.), Süd- und Süßweine 341.
Scheringa (K.), Kaffeeimfreier Kaffee 341.
Baker (J. L.) u. Hulton (H. F. E.), Stärke von Weizenmehlen 341.
Ford (J. S.) u. Guthrie (J. M.), Amylolytische u. proteolytische Enzyme von Weizenmehlen und ihre Beziehung zum Backwert 341.

Medizinische Chemie.

Kionka (H.), Auftreten von Glykokoll im Blut bei Gicht 342. — Gicht. Ausfällen der Urate 342.
Pflüger (E.) u. Gaultier (R.), Duodenaldiabetes des Hundes 342.
Herlitzka (A.), Duodenaldiabetes 342.
Spitta (W.), Morphiumdiabetes 343.
Diesselhorst (G.), Quecksilberausscheidung nach Thiopinolbädern bei Schmierkur 343.

Mineralogische und geologische Chemie.

Barker (Th. V.), Regelmäßige Verwachsungen 343.
Cornu (F.), Piesopleochroismus an den Silberhaloiden 344.
Stefanović (S.), Kupferglanzpseudomorphose 344.
Zambonini (F.), Délorenzit 344.
Lazarevic (M.), Krystallisierter Chromit 344.
Knopf (A.) u. Schaller (W. T.), Hulsit und Paigeit 345.
Carnot (A.) u. Lacroix (A.), Morinit 345.
Sjögren (H.), Thalenit 345. — Edingtonit 345.
Londerback, Benitoit und Carlosit 345.
Evans (N. N.) u. Bancroft (J. A.), Gedrit 346.
Barbier (Ph.), Kalifeldspate 346.
Van Horn (F. R.), V. von Proustit und Argentit 346.
Kolbeck (F.), V. von Argyrodit 346. — Childrenitvorkommen 346.
Kolbeck (F.) u. Henglein (M.), V. von Euklas 347. — V. von Phenakit 347.
Rösler (H.), Kaolinbildung 347.
Kalkowsky (E.), Geologie der Nephrite im südlichen Ligurien 347.

Analytische Chemie.

Konschegg (A.), Best. des Gesamtschwefels im Harne 348.
Jannasch (P.), Trennung von Cl, Br und J durch Wasserstoffsuperoxyd 348.
Jannasch (P.) u. Jilke (W.), Quantitative Verflüchtung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrom, bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrom 348.
Stone (G. C.), Volumetr. Best. von Zn 349.
Karslake (W. J.), Nachweis von Mn und Cr nebeneinander 349.
Rupp (E.), Acidimetr. Best. beider Quecksilberkomponenten in Hydrargyrum oxycyanatum 349.
Liversedge (S. G.), Best. von Hg-Salzen in wss. Lsgg. 349.

Digitized by Google

Favrel (G.), Nachw. von Citronensäure, welche bei Wein verwendbar ist 350.
Gastine (G.), Nachweis von Reis im Getreidemehl 350.
Schrottenbach (H.), Best. des Volumen- u. Gewichtsverhältnisses von roten Körperchen u. Plasma im Blute durch Wägung 350.
Matthes (H.) u. Ackermann (E.), Unverseifbare Bestandteile der Cocosbutter, Nachweis in Mischungen mit Butter 351.
Halphen (G.), Nachweis der Wässerung von Wein 351.
Otto (A.), Prüfung von Harn auf Glucose 351.
Mc Ilhiney (P. C.), Analysieren von Schellack 351.
Schwarz (F.) u. Marcusson (J.), Naphthensäuren 352.

Technische Chemie.

Pipereaut (P.), Mechanische Sulfidröstöfen 353.
Schmidl (H.), Zweiteilung der Gloverfunktion 353.
von Feilitzen (H.), Verhalten von Stickstoffkalk beim Lagern 353.
Heckel (G. B.), Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion und Rosten 353.
Fallada (O.), Rübenzuckerindustrie 353.
Saillard (E.), Rübenverss. 353.
Claassen (H.), Säuregehalt der Säfte in der Diffusion 353.
Gill (A. H.), Oxydation des Olivenöls 353.
de Grousseau (E.), Verseifung von Fettkörpern im kugelförmigen Zustande durch Alkalicarbonate 354.
Freundlich (J.), Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in A. 354.
Dafert (F. W.) u. Wolfbauer (J.), Harzhaltige Seifen 355.
Fortmann (J.), Industrie der Teerprodd. 355.
Beltzer (F. J. G.), Elektrolytische Bleicherei 355.
Nowotny (R.), Fluoride als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste 355.
Cavazza (L. E.), Gerbstoffe 355.

Patente.

Hiehle (K.), Erhitzung von Gasen oder Gasgemengen 355*.
Platsch (M.), Stickoxyde aus N und O enthaltenden Gasen 356*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Haltbare wasserfreie Hydrosulfite 356*. — Wasserunl. Monoazofarbstoff 362*.
Cantenot (E.), App. zum kontinuierlichen Verdampfen von Salzlagg. 357*.
Droste (A.), Oxalsäure aus cellulosehaltigen Materialien 357*.
Chemische Fabrik von Heyden, Haltbare Doppelverbb. von Aldehyden mit Reduktionsprodd. der schwefligen Säure 358*.
Kalle & Co., Arylthioglykolsäuren 358*.
Imbert (G.) und Konsortium für elektrochemische Industrie, Aromat. Glycine 358*.
Friedlaender (A.), Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer KW-stoffe in W. l. zu machen 359*.
Hoffmann-La Roche (F.) & Cie., Kondensationsprodd. aus Halogenphenolen, Formaldehyd und Ammoniak 359*.
Michaelis (A.), p-Dimethylaminophenylarsinsäure 360*.
Buer (H. C.), Lecithin aus den Samen der Lupinen etc. 360*.
Pictet (R. P.), Trennen des N von O in Luft etc. 360*.
Jacobsen (A.), Verbesserung von Legierungen durch Zusatz von Vd 361*.
Glatzel (B.), Verbindung der Elektroden von Thermoelementen 361*.
Kužel (H.), Erhöhung des Leitungswiderstandes von Metallen 361*. — Feine Glühfäden aus Wolfram 361*.
Wolframlampen - Aktiengesellschaft, Glühfäden 361*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Blaue Baumwollfarbstoffe 362*. — Braune Schwefelfarbstoffe 366*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Sekundäre Disazofarbstoffe 362*. — Stickstoffhaltige Anthracenderivate 363*. — Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 364*. — Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe 365*. — Farbstoffe aus Gallocyanin 365*. — Leukoverbb. der Gallocyaninreihe 366*.
Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Blaue chromierbare Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe 363*. 364*.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Kondensationsprodd. der Gallocyanine mit Ammoniak 365*.
Cassella (L.) & Co., Blaue, direkt färbende Schwefelfarbstoffe 366*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Blaue Farbstoffe der Chinolingruppe 367*.
Doherty (H. L.), Calorimeter 367*.
Funke (P.) & Co., Probenehmen bei der Best. des Fettgehaltes von Rahm etc. 368*.
Fischer (Franz), Elektrolytisches Färben von Gegenständen mit metallisch leitender Oberfläche 368*.

Digitized by Google

Ackermann, E. 351.
Albu, A. 336.
Amaduzzi, L. 283.
Anilinfarben- & Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy 363. 364.
Auger 294.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 356. 362.
Baker, J. L. 341.
Bancroft, J. A. 346.
Barbier, Ph. 346.
Barker, Th. V. 343.
Baubigny, H. 290.
Beltzer, F. J. G. 355.
Benda, L. 301.
Berl, E. 299.
Bertheim, A. 303.
Besson 285.
Besthorn, E. 329. 330.
Biberfeld, J. 338.
Black, O. F. 335.
Bodman, G. 304.
Borelli, V. 288.
Borsche, W. 331.
Bougault, J. 315.
Brewster, C. M. 309.
von Bronneck, M. 312. 313.
Bülow, C. 299.
Buer, H. C. 360.
Buisson, H. 280.
Butkewitsch, W. 334.
Cantenot, E. 357.
Carnot, A. 345.
Carpiaux, E. 337.
Carré, P. 298.
Cassella, L. & Co. 366.
Cavazza, L. E. 355.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 362. 366.
Chemische Fabrik von Heyden 358.
Cingolani, M. 340.
Claassen, H. 353.
Colefax, A. 282.
Colman, J. 305.
Cornu, F. 344.
Dafert, F. W. 355.
Delépine, M. 291.
Dickson, W. S. 323.
Diesselhorst, G. 343.
Doherty, H. L. 367.
Dolezalek, F. 278.
Droste, A. 357.
Dugast, J. 333.
Eber, A. 340.
Ebert, A. 319.
Ehrlich, F. 299.
Enklaar, C. J. 320.
Epstein, S. 313.
Evans, N. N. 346.
Fabry, Ch. 280.
Fallada, O. 353.
Fanto, R. 293.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 362. 363. 364. 365. 366.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. 365.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 367.
Favrel, G. 350.
von Feilitzen, H. 353.
Fischer, E. 314.
Fischer, F. 283. 368.
Ford, J. S. 341.
Fortmann, J. 355.
Fosse, R. 325.
François, M. 294.
Freundlich, J. 354.
Friedlaender, A. 359.
Funke, P. & Co. 368.
Gabriel, S. 304. 305.
Gastine, G. 350.
Gaultier, R. 342.
Gephart, F. 293.
Gill, A. H. 353.
Giran, H. 285.
Glatzel, B. 361.
Glenny, A. T. 340.
Graf, H. 282.
Grandmougin, E. 310.
Greshoff, M. 334.
de Grousseau, E. 354.
Guisan, J. 310.
Guthrie, J. M. 341.
Gutt, J. 319.
Halphen, G. 351.
Harnack, E. 338.
Hartley, H. 287.
Heckel, G. B. 353.
Henderson, L. J. 335.
Henglein, M. 347.
Herlitzka, A. 342.
Herschmann, F. 330.
Herty, Ch. H. 322. 323.
Herzig, J. 311. 312. 313.
Hess, L. 338.
Hiehle, K. 355.
Hinsberg, O. 332.
Hoffmann-La Roche, F. & Cie. 359.
Holle, W. 286.
Hooper, D. 336.
Hugounenq, L. 332.
Hulton, H. F. E. 341.
Hutchinson, G. A. 287.
Imbert, G. 358.
Ipatjew, W. 327.
Jacobsen, A. 361.
Jakowlew, W. 327.
Jannasch, P. 348.
Jilke, W. 348.
Jones, B. M. 287.
Kahn, R. 301.
Kalkowsky, E. 347.
Kalle & Co. 358.
Karslake, W. J. 349.
Kionka, H. 342.
Kipper, H. B. 306.
Kirpal, A. 328.
von Knaffl-Lenz, E. 337.
Knapp, P. 337.
Knopf, A. 345.
Kohn, R. 313.
Kok, B. R. 300.
Kolbeck, F. 346. 347.
Kondakow, I. 319.
Konschegg, A. 348.
Konsortium für elektrochem. Industrie 292. 358.
Kužel, H. 361.
Lacroix, A. 345.
Lazarevic, M. 344.
Lebeau, P. 291.
Lebedew, A. 339.
Lehmann, O. 279.
Lemoult, P. 301.
v. Liebig, H. 327.
Liversedge, S. G. 349.
Londerback 345.
Long, J. H. 293.
Mc Cracken, W. 281.
Mc Ilhiney, P. C. 351.
Marcusson, J. 352.
Matthes, H. 351.
Meerwein, H. 317.
Merling, G. 321.
Michaelis, A. 360.
Michaelis, L. 338.
Morel, A. 332.
Morse, F. W. 335.
Mügge, O. 287.
Nawiasky, P. 339.
Nowotny, R. 355.
Oddo, G. 278.
Oechsner de Coninck, W. 280.
Ott, E. 296.
Otto, A. 351.
Paternò, E. 340.
Pflüger, E. 342.
Philipow, O. 327.
Pictet, R. P. 360.
Pipereaut, P. 353.
Platsch, M. 356.
Pletnew, D. 337.
Pollak, J. 311.
Pope, W. J. 295.
Prescher, J. 341.
Pringsheim, H. 339.
Rainer, J. 326.
Rakitin, L. 327.
Read, J. 295.
Rebenstorff, H. 280.
Ringe, O. 283.
Rösler, H. 347.
Rona, P. 338.
Rosset 285.
Rottsieper, W. 331.
Roure-Bertrand fils 323. 333.
Ruff, O. 282.
Rupe, H. 319.
Rupp, E. 349.
Saillard, E. 353.
Saxl, P. 338.
Scandola, E. 278.
Schaller, W. T. 345.
Schaub, F. 299.
Scheringa, K. 341.
Schmidl, H. 353.
Schoeller, W. 297.
Scholtz, M. 328.
Schrauth, W. 297.
Schrottenbach, H. 350.
Schwarz, F. 352.
Semmler, F. W. 323.
Sjögren, H. 345.
Skraup, Z. H. 332.
Smith jun., W. 299.
Spitta, W. 348.
Staudinger, H. 296. 322.
Stefanović, S. 344.
Stenzl, H. 324.
Steubing, W. 290.
Stock, A. 286.
Stoltzenberg, H. 277.
Stone, G. G. 349.
Stritar, M. J. 293.
Südmersen, H. J. 340.
Suida, W. 304.
Swarts, F. 292.
Thiesen, M. 278.
Tiedtke, H. 331.
Torrey, H. A. 306. 309.
Traube, I. 280.
Trautz, M. 281.
Tsakalotos, D. E. 295.
Tscherne, R. 312.
Tsujimoto, M. 333.
Ubbelohde, L. 278.
Van Horn, F. R. 346.
van Hove, Th. 292.
Wedekind, E. 291.
Weisberg, J. 333.
Weisswange, W. 291.
Weyberg, Z. 288.
Wieland, H. 324.
Willard, J. T. 335.
Willgerodt, C. 300.
Wolfbauer, J. 355.
Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft 361.
Zambonini, F. 344.
Zelinsky, N. 319.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

16. Juli 1908.

12d. K. 38058. **Filterapparat** zur Ausscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten. David John Kelly, Salt Lake City, V. St. A. 19/10. 1906.

12h. B. 46804. **Salzlösungen**, Vorrichtung zur Elektrolyse von —. Paul Borgnet, Lüttich. 1/5. 1907.

12h. C. 16243. **Elektroden**, Verfahren zur Erzeugung von aus Eisenoxyduloxyd bestehenden — für elektrolytische und andere Zwecke. Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. Nürnberg. 21/11. 1907.

12h. St. 12120. **Flüssigkeiten**, Vorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung von —, insbesondere für elektrolytische Glockenapparate. Dr. Otto Steiner, Crefeld. 15/5. 1907.

12i. B. 47524. **Titanstickstoffverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/8. 1907.

12i. F. 23562. **Zinkhydrosulfit**, Verfahren zur Darstellung von festen, haltbaren und leicht löslichen Verbindungen von — und Ammoniumsalzen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 22/5. 1907.

12i. F. 24645. **Alkalihydrosulfite**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11/12. 1907.

12i. F. 24869. **Alkalihydrosulfit**, Verfahren zur Darstellung von — aus Zinkhydrosulfit oder dessen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27/1. 1908.

12i. H. 41652. **Nitrite**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. G. Albert Hempel, Leipzig-Plagwitz. 10/9. 1907.

12i. Sch. 29957. **Schwefelsäureprozess**, Flugstaubkammer für Röstgase beim —. Scherfenberg & Prager, Berlin. 18/4. 1908.

12k. B. 46456. **Ammoniak**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 45761. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/5. 1907.

12p. F. 23111. **Anthrachinonderivate**, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen —; Zus. z. Pat. 192201. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/8. 1907.

12p. S. 25639. **Dimethylamino-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon**, Verfahren zur Darstellung von —. Société chimique de l'Avanchet, Vernier b. Genf. 2/12. 1907.

22b. A. 15128. **Malachitgrünreihe**, Verfahren zur Darstellung blaugrüner bis grüner alkaliechter Säurefarbstoffe der —. Anilin- und Extract-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel. 6/12. 1907.

24e. K. 35816. **Ammoniak**, Verfahren zur Ausbeute des — aus bituminösen Brennstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von Koks in einem Mischgaserzeuger, bei dem der Brennstoff nicht vollständig vergast, sondern nur verkokt, teilweise vergast und der Rest des Koks unten abgezogen wird. Karl Kutsbach, Nürnberg. 27/7. 1907.

40a. H. 41690. **Metalle und Nichtmetalle**, Verfahren zur Abscheidung von — aus ihren natürlichen und künstlichen Verbindungen im Schmelzprozess. Henri Herrenschmidt, Paris. 14/9. 1907.

78c. V. 7810. **Nitroglycerin**, Verfahren, — und andere durch Nitrierung gewonnene Explosivkörper zu reinigen. Dr. Franz Volpert, Hamburg. 17/8. 1907.

80c. P. 19942. **Zement**, Erz u. dgl., Verfahren zur Behandlung von — im Drehofen. Georg von Landgraf, Leipzig. 18/5. 1907.

20. Juli 1908.

21h. B. 45892. **Heizkörper, Elektrische** —. Friedrich Bölling, Frankfurt a. M. 23/8. 1907.

80h. B. 23099 u. S. 23606. **Krystalle**, Verfahren zur Herstellung von radioaktiven —. Paul Simon u. Milton J. D. Einstein, Plauen i. V. 28/7. 1906. 15/8. 1906.

40a. B. 47189. **Entschwefeln**, Verfahren und Vorrichtung zum — und Zusammensintern von metallhaltigem pulverigem Gut durch Verblasen unter Verhinderung einer Bewegung der Gutteilchen. Fred Bennitt, Joliet, V. St. A. 29/7. 1907.

53d. U. 3252. **Kaffein**, Verfahren zum Extrahieren des — aus Kaffee u. dgl. E. Utescher, Hamburg. 30/11. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Heerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1891:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰. ←

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 4.** **29. Juli.**

Apparate.

H. Stoltzenberg, *Drei neue Kühler.* Der *Kühler* (Fig. 4) besteht aus einem äußeren Glasmantel, in den ein kühlender Einsatz gesenkt wird. Der Einsatz besteht aus einem Hohlzylinder, welcher so hergestellt wird, daß zwei Glasrohre oben und unten zusammengeschmolzen werden. Durch die Mitte des Hohlraumes führt ein weites Rohr, welches zur Wasserzufuhr dient und unten in den Hohlzylinder mündet. Am oberen Ende des Hohlzylinders führt ein Glasrohr das ausfließende W. ab. Ein so hergestellter Kühler zeigt vierfache Kühlung, wiegt, 36 cm lang, mit Wasserkühlung nur 200 g u. ist sehr handlich; man kann ihn auf kleine Kolben setzen, ohne diese zu zerdrücken; der Einsatzteil allein kann auch in den Hals des Kolbens lose eingehängt werden, deswegen ist der Kühler besonders für Schüttelrkk. brauchbar.

Ein zweiter Kühler, *Kolonnenkühler*, besteht ebenfalls aus Mantel und mit Stopfen oder Schliff darin befestigtem Einsatzteil. Der Einsatz besteht aus einem weiten Rohr, an das sich unten ein Glasrohr anschließt, welches in Spiralform das innere Rohr umschlingt. Zwischen den äußeren Spiralwindungen und dem Mantel besteht ein ganz geringer Zwischenraum. Bei Rückflußkühlung treten die heißen Dämpfe zwischen den Spiralwindungen empor, wo sie einer vierfachen Kühlung ausgesetzt sind; beim Zurückfließen sperren sie die Spiralen gegen die äußere Wand vollkommen ab, so daß der nachfolgende Dampf sämtlichen Windungen folgen muß. Der seitliche Vorstoß ist im Zwischenraum zwischen der letzten und vorletzten Spirale eingeschmolzen. Dieser Kühler ist besonders vorteilhaft bei Dampf- und Vakuumdest. zu benutzen, auch als Einhängekühler im Kolbenhals. Fig. 5 stellt denselben Kühler mit äußerem Wassermantel dar. Das W., das am Stutzen links oben austritt, läuft durch eine Glasverbindung in die Spirale des Einsatz-

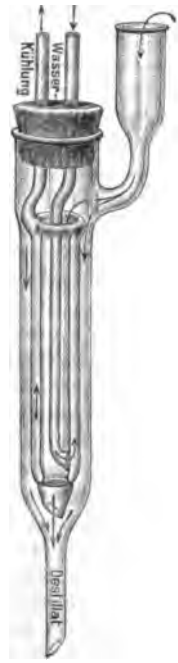


Fig. 4.

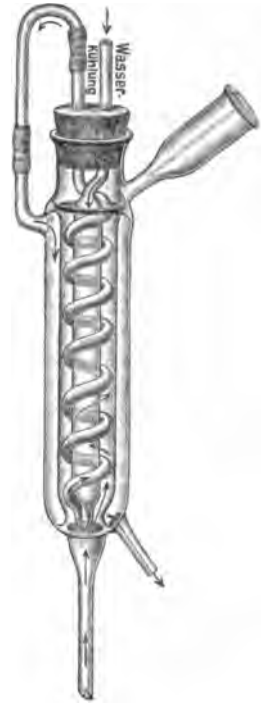


Fig. 5.

Digitized by Google

teiles. Der Kühler kann als Kolonne wirken, wenn man die Temp. der eingeleiteten Kühlfl. konstant erhält. Dies hat der Vf. ermöglicht durch Konstruktion eines Druckrührers, der die Fl. in kontinuierlichem Strome aus einem Thermobad durch den Kühler drückt. Das h. W. läuft wieder in das Thermobad zurück. Um z. B. wss. *Alkohol* zu destillieren, leitet man Kühlwasser von etwa 80° durch den Kühler, die höher sd. wss. Teile fließen zurück, hochprozentiger A. tritt oben aus. Zur Fraktionierung anderer Fl. verwendet man entsprechend hochsd. Fl. zum Kühlen. Die drei Kühler (zwecks Auswechslung von gleicher Größe der Einsatzteile und Mäntel) sind zu beziehen von ROB. GOETZE, Leipzig, Härtelstr. 4. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 243—45. 15/5. Chem. Inst. d. Univ. Halle.) BLOCH.

L. Ubbelohde, *Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.* Erwiderung an REIFF (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 977; C. **1908**. I. 2123). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1454—55. 3/7. [27/5.].) BLOCH.

Einfache Wasserstrahlluftpumpe *mit automatischem Ventilverschluß.* Statt des Ventils ist eine angeschliffene Glasplatte verwendet. Zu beziehen von ROB. MUENCKE, Berlin NW, Luisenstr. 58. (Chem.-Ztg. **32**. 542. 3/6.) BLOCH.

F. Dolezalek, *Über Binantelektrometer für Zeiger- und Spiegelablesung.* Das neue *Elektrometer* fußt auf einem von CURIE angegebenen Prinzip. Es besteht aus einer in 2 isolierte Hälften geteilten Nadel aus dünnstem Aluminiumblech, die in einer „Binantenschachtel" schwingt. Zur Verhütung eines seitlichen Anpendelns haben Nadel und Schachtel die Gestalt flacher, konzentrischer Kugelschalen. Das Instrument kann mit Spiegel- und Zeigerablesung hergestellt werden. Seine Vorteile gegen das ältere Quadrantelektrometer bestehen in der größeren Proportionalität zwischen den Ausschlägen und den Potentialen und in der Realisierung eines großen Meßbereiches. Durch einfache Variation der Ladespannung kann man Potentialmessungen im Bereiche von 5 Zehnerpotenzen ausführen. Das Instrument wird von BARTELS-Göttingen bezogen. (Ann. der Physik [4] **26**. 312 bis 328. 9/6. [25/4.] Charlottenburg. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Thiesen, *Die Zustandsgleichung der Metalle.* Aus Rechnungen von GRÜNEISEN (cf. S. 140) werden Formeln für die Änderung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten der Metalle mit der Temperatur abgeleitet, die am *Platin* geprüft und richtig befunden werden. Die aus den Formeln berechnete Kompression des Pt ist etwa das Mittel der von verschiedenen Autoren beobachteten Werte. Schließlich wird eine vollständige Zustandsgleichung mit 4 Konstanten für einen festen, krystallisierten Körper abgeleitet. Eine solche Gleichung hat nach TAMMANN mit den für den fl. oder gasförmigen Zustand geltenden Gleichungen keinen Zusammenhang; auch für jeden verschiedenen krystallisierten Zustand gilt eine eigene Gleichung. Doch braucht das nach der Meinung des Vf. nicht der Fall zu sein. Die aus GRÜNEISENS Satz abgeleiteten, oben erwähnten Gleichungen haben nach der Ansicht des Vf. den Charakter eines Grenzgesetzes, das für den bei den tiefsten Tempp. beständigen Zustand gilt, wie die Gasgesetze für die höchsten Tempp. gelten. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 410—17. 15/6. [3/6.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanst.) W. A ROTH-Greifswald.

G. Oddo und **E. Scandola**, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefel-*

Digitized by Google

säure. Die Vff. haben schon im vergangenen Jahre Verss. mit absoluter Schwefelsäure als kryoskopischem Lösungsmittel unternommen u. die S. nach einem Verf. dargestellt, wie es jetzt von HANTZSCH (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 257; **62**. 178; C. **1908**. I. 1240. 2125) beschrieben wird. Sie mischten reine gewöhnliche H_2SO_4 mit SO_3, bis eine wasserfreie Schwefelsäure entsteht, die ein wenig SO_3 (oder Pyroschwefelsäure) enthält. Dadurch wird der Gefrierpunkt, der bei 10,5° liegen sollte, erniedrigt. Dann fügten sie tropfenweise W. zu, bis die Gefriertemp. wieder zu einem Maximum stieg, das der wasserfreien H_2SO_4 entspricht und sank, wenn weiter W. zugesetzt wird. — Die Vff. beschreiben ausführlich den für ihre Verss. benutzten einfachen, vom gewöhnlichen BECKMANNschen nicht sehr verschiedenen App., der die absolute Säure besonders von jedem Einfluß der Feuchtigkeit zu schützen bestimmt und befähigt ist. Hingewiesen sei auf die zur Differenzwägung bestimmte *Pipette*, auf ein besonders für diese Zwecke konstruiertes Differentialthermometer und auf eine Pipette, in welcher die wasserfreien Substanzen vom konstanten Siedepunkt gesammelt wurden, und aus welcher sie mittels eines Schliffrohres an einen Schliff des Destillierapp. angelegt werden können (konstruiert von G. ANELLI). — Die Gefrierkonstante der absoluten Schwefelsäure ergab sich mittels Phosphoroxychlorid und Sulfurylchlorid zu 68,07; mit dem PICKERINGschen Wert (LANDOLT-BÖRNSTEIN III. Aufl. 470) für die latente Schmelzwärme der H_2SO_4 (24,03) ergibt die VAN'T HOFFsche Formel 66,86. — Kryoskopische Messungen ergeben mit Wasser Molardepressionen, welche etwa $^2/_3$ des Molargewichts entsprechen, und zwar noch bei viel höheren als den von HANTZSCH verwendeten Konzentrationen (0,814%). — *Pyridin* und *Chinolin* (gereinigt u. trocken erhalten durch Behandlung mit wenig rauchender H_2SO_4 und darauffolgende Dest. des nicht von H_2SO_4 gebundenen Teiles); das Molargewicht der beiden Basen, auf saures Sulfat $C_5H_5N \cdot H_2SO_4$, resp. $C_9H_7N \cdot H_2SO_4$ berechnet, entspricht genau der Hälfte des berechneten Wertes.

Die Vff. lehnen die Schlüsse, die HANTZSCH aus seinen Ergebnissen gezogen hat, ab. Der für die sauren Sulfate angenommene Dissoziationsrückgang müßte auch bei der Salpetersäure eintreten, die ebenfalls ein Ion (H) mit dem Lösungsmittel gemein hat: HSO_4 H, NO_3 H, ebenso bei dem Additionsprod. mit Acetaldehyd. Nach HANTZSCH müßte bei Zunahme der Konzentration die Proportionalität zwischen dieser und dem Molargewicht verschwinden. Die Verss. der Vff. mit Wasser zeigen, daß diese Proportionalität nicht nur bei der doppelten als der von HANTZSCH angewendeten Konzentration besteht, sondern sogar bei einer solchen von 3,796%. Der Dissoziationsgrad des *sauren Ammoniumsulfats* entspricht nach HANTZSCH selbst ebenso genau, nach den Verss. der Vff. genauer, $^1/_2$ als $^1/_3$. Das Verhalten des Pyridins und Chinolins läßt die Hypothese über den Rückgang der *Ionisation des Lösungsmittels* und die *Hydroniumhypothese* grundlos erscheinen. Können sich in einigen Fällen (Dimethylpyron) diese Oxoniumderivate bilden, so ist die Möglichkeit bei anderen, Additionsprodd. anderer Art zu bilden, nicht ausgeschlossen (Wasser, Alkohol etc.). Das Problem der Schwefelsäure als Lösungsmittel ist in erster Linie im Hinblick auf ihre molekulare Konstitution selbst zu studieren. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 243—55. 17/3. 1908. [31/7.] 1907; Gaz. chim. ital. **38**. I. 603—17. [22/1.] Inst. f. allgem. Chemie d. Univ. Pavia.) BLOCH.

O. Lehmann, *Künstliche Zellen mit flüssig-krystallinischen Wänden.* VIRCHOWs Myelinformen sind hohle, flüssige Krystalle, mit einer isotropen Fl. gefüllt. (Cf. S. 3.) QUINCKEs Erklärung ihrer Doppelbrechung ist unzutreffend, da eine Fl. nicht durch Zug oder Druck dauernd doppelbrechend sein kann. Seine so häufig beobachteten fl. anorganischen Ndd. müssen fl. hohle Sphärokrystalle gewesen sein, so daß auch im Bereich der anorganischen Chemie eine Menge fl.-krystallinischer Substanzen

Digitized by Google

existieren. Für VAN'T HOFFs Theorie ist es gleichgültig, ob die halbdurchlässigen Membranen fl. oder fest sind. Ihre Halbdurchlässigkeit würde sich gut erklären, falls sie fl.-krystallinisch wären, da solche Krystalle nur wenig Stoffe in jedem Verhältnis lösen und durchlassen können. Beruht die B. von künstlichen Zellen und Vegetationen auf der Entstehung von fl.-krystallinischen Häuten, so wäre die Analogie mit wachsenden wirklichen Zellen sehr weitgehend, da auch bei wirklichen Zellen doppelbrechende Membranen und B. krystallinischer Schichten beim Wachsen häufig sind. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 406—9. 15/6. [27/5.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Greifswald.

I. Traube, *Die osmotische Kraft.* Je mehr ein Stoff die Obenflächenspannung eines Lösungsmittels vermindert, umso geringer ist sein *Haftdruck*, d. h. der Druck, mit welchem die gel. Substanz in der Lsg. haftet. Je geringer der Haftdruck eines Stoffes ist, umso leichter wird derselbe aus der Lsg. entweichen, umso leichter wird derselbe von einer mit der Lsg. in Berührung befindlichen zweiten festen oder fl. Phase adsorbiert oder gelöst. Soweit physiologische Vorgänge in Betracht kommen, kann man sagen, daß die Richtung der Osmose bestimmt ist durch die Differenz der Oberflächenspannungen (oder Binnendrucke) der beiden durch die Membran getrennten wss. Fll. Für die Geschwindigkeit der Osmose ist nicht nur der Haftdruck der diosmierten Stoffe in den Lsgg., sondern auch der Haftdruck an oder in der Membran maßgebend. Bezüglich weiterer Einzelheiten cf. Original. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 419—32. 6/6. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) RONA.

W. Oechsner de Coninck, *Einige Überlegungen über die Rolle der Ionisation bei gewissen chemischen Reaktionen.* Die *Umsetzungen zwischen löslichen und unlöslichen Salzen* lassen sich durch physikalisch-chemische Gesetze erklären. Sind 100 Mol. KCl in einer bestimmten Menge H_2O gel., so sind 88 Mol. ionisiert; ist nun z. B. gleichzeitig $BaCO_3$ zugegen, so wird ein kleiner Teil des dissoziierten Cl mit letzterem in Rk. treten, um $BaCl_2$ zu bilden, und die entsprechende Menge CO_2 wird die gleichzeitig freigemachte Kalimenge sättigen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 305—6. 15/5. [7/3.*] Montpellier.) HENLE.

H. Buisson und **Ch. Fabry**, *Über zwei verschiedene Formen des Eisenlichtbogens.* Der Lichtbogen zwischen Eisenelektroden sieht bei genauer Betrachtung für gewöhnlich folgendermaßen aus: An den Enden der Elektroden befindet sich je ein glänzender, geschmolzener Eisentropfen, der die Funkenstrahlen aussendet. Von beiden Punkten gehen Flammen aus, die sich zum Lichtbogen vereinigen, und welche die den Linien des Bogenspektrums entsprechenden Strahlen aussenden. Doch ist die negative Flamme stets ausgeprägt glänzender, und die Linien von geringen Metallverunreinigungen der Eisenelektroden finden sich nur in der negativen Flamme. Behält man die Länge und die Spannung des Lichtbogens bei, verringert aber die Stromstärke, so erhält man plötzlich eine andere Form des Lichtbogens: die glänzende Stelle auf der positiven Elektrode und die entsprechende Flamme verschwinden, während an der negativen Elektrode alles ungeändert bleibt. Diese zweite Form des Lichtbogens ist nur bei geringen Stromstärken stabil; die Stromspannungskurve ist eine wesentlich andere als für die erste Form. — Ähnlich verhält sich ein Lichtbogen mit Eisen als positiver und Kohle oder Kupfer als negativer Elektrode. — Diese zwei Arten des Eisenlichtbogens entsprechen etwa den zwei verschiedenen Formen des Kohlenlichtbogens: der stillen und der singenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1143—45. 1/6.*.) BRILL.

H. Rebenstorff, *Anwendungen einer Ableitung aus dem Mariotteschen Gesetz.* Bei Änderungen einer abgeschlossenen Gasmenge verhält sich die Volumenänderung

Digitized by Google

zum einen Volumen, wie die Druckänderung zum anderen Druck. Dieser Satz wird benutzt, um das Verhältnis des *Rauminhalts eines Gefäßes zu dem einer abgeschlossenen Röhre* (Dilatometer) zu finden. Mit Hilfe eines unten mit Mull geschlossenen, in ccm und cm geteilten Meßrohres voll W. kann man das Volumen eines größeren Luftraumes erhalten. Indem man das Rohr mit verschlossener oberer Öffnung an den zu messenden Luftraum legt und nach dem Öffnen des Quetschhahnes die abfließenden cm u. ccm W. abliest, erhält man die Volumen- u. Druckänderung und kann aus dem bekannten Barometerstand das Volumen berechnen. In ähnlicher Weise kann man mit einer unten mit Mull geschlossenen Flasche, die man in das W. läßt, die Wassertiefe bestimmen; man kann die D. fester Stoffe u. Temperaturänderungen bestimmen etc. (Chem.-Ztg. **32**. 570. 13/6. Dresden.)
W. A. Roth-Greifswald.

Max Trautz, *Chemilumineszenz.* Da das Auge schwarze Strahlung erst erkennen kann, wenn der Körper mindestens 360° hat, ist jedes Licht, das ein kälterer Körper aussendet, keine reine Temperaturstrahlung. Solches Licht heißt *Lumineszenz* und ist an Vorbelichtung oder das Auftreten elektrischer, mechanischer oder chemischer Veränderungen in den strahlenden Körpern gebunden. Bei der Chemilumineszenz kann die Gesamtstrahlung kleiner, größer oder ebenso groß sein wie die zu der Körpertemperatur gehörige schwarze Strahlung. Ist die Strahlung größer als die schwarze Strahlung, so genügt die Feststellung mit dem Auge ohne nähere Messung, falls die Temperatur unter 360° und die Strahlung gelbgrün ist, zwischen 360 und 525°, falls die Strahlung im Rot auftritt. Eine exakte und allgemein anwendbare Methode zum Nachweis von Lumineszenz ist die Anwendung der Hohlraumstrahlung. Die meisten oberhalb 360° auftretenden *Lumineszenz*phänomene sind noch zweifelhaft. Sehr viele chemische Rkk. verlaufen unter Lichterzeugung, namentlich wenn sie sich rasch abspielen. Ob Temperaturerhöhung die Lumineszenz stärker erhöht, als der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, ist noch zweifelhaft. Rein physikalische Auflösung oder Ausscheidung erzeugt keine Lumineszenz. In heterogenen Systemen tritt häufig Lumineszenz ohne merkliche Temperaturerhöhung auf, während bei lumineszenten, homogenen Rkk. starke Erwärmung einzutreten pflegt. Eine Reihe von lumineszenten Rkk. wird zusammengestellt. Die Farbe des *Lichts* hängt im wesentlichen von den reagierenden Stoffen, nicht von den indifferenten Zusätzen, der Temperatur oder Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Lumineszenzspektren sind im allgemeinen kontinuierlich. Die chemische Emission und Absorption scheinen einander proportional oder gleich zu sein. Es ist zu erwarten, daß Stoffe, die unter Chemilumineszenz reagieren können, bei Bestrahlung negative Elektronen aussenden. Eine quantitative Bearbeitung des ganzen Gebiets steht noch aus. (Chem.-Ztg. **32**. 601—2. 24/6.) W. A. Roth-Greifswald.

William Mc Cracken, *Studien über Katalyse. 5. Die Katalyse von Iminoäthern.* Die Unters. bildet die Fortsetzung der Verss. von Derby (Amer. Chem. Journ. **39**. 437; C. **1908**. I. 2077) und hat ebenfalls den Zweck, die Theorie der Katalyse von Stieglitz zu prüfen. Die Zers. der Iminoäther durch W. verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5C(:NH_2Cl)OC_2H_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + NH_4Cl \quad (1)$$

Ihre Geschwindigkeit steht in nahem Zusammenhang mit dem Betrage der hydrolytischen Spaltung des Äthers nach der Gleichung:

$$C_6H_5C(:NH_2Cl)OC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5C(:NH_2OH)OC_2H_5 + HCl.$$

Die Hydrolysenkonstante wurde nach der Leitfähigkeitsmethode von Bredig und Walker bestimmt und der Reaktionsverlauf der Zers. nach Gleichung 1 auf

Digitized by Google

analytischem Wege verfolgt. Zur Analyse der Lsgg. dienten 2 Methoden, nämlich die schon von DERBY benutzte und die folgende: Der Iminoäther wird durch Brom in alkal. Lsg. in den Bromiminoäther verwandelt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5C(:NH)OC_2H_5 + HOBr \longrightarrow C_6H_5C(:NBr)OC_2H_5 + H_2O.$$

Dieser kann leicht durch irgend ein organisches Lösungsmittel ausgeschüttelt und dann durch Jodwasserstoff unter Jodausscheidung in den Iminoäther zurückverwandelt werden. Das ausgeschiedene Jod wird titriert. Es ergab sich entsprechend der Theorie, daß die Geschwindigkeit der Äthersers. der Konzentration der positiven Ätherionen proportional ist und nach einer Gleichung der ersten Ordnung verläuft. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten: k bedeutet die Geschwindigkeitskonstante des positiven Ions, K die Hydrolysenkonstante des Iminoäthers:

Substanz:	$k \cdot 10^5$	$K \cdot 10^{-5}$
Äthyliminobenzoat	377	9,1
Isobutyliminobenzoat	350	10,4
Isoamyliminobenzoat	349	14,0
Äthylimino-p-toluylat	175	16,4
Äthylimino-o-toluylat	128	1,9
Äthylamino-2,6-nitrobenzoat	3200	0,8
Äthylimino-3-naphthoat	251	6,6

Meist nimmt die Geschwindigkeitskonstante ab, wenn die Hydrolysenkonstante zunimmt. Je schwächer also die Base ist, um so weniger stabil ist ihr positives Ion, u. um so größer ist dessen Tendenz, in das Ammoniumion überzugehen; doch gilt diese Beziehung wahrscheinlich nur für die Glieder ein und derselben Gruppe. (Amer. Chem. Journ. **39**. 586—613. Kent Chemical Lab. University of Chicago.)

SACKUR.

Anorganische Chemie.

Otto Ruff und Hugo Graf, *Der Dampfdruck des Schwefels bei niederen Temperaturen.* Die Verschiedenheit der von GRUENER (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 145; C. **1907**. II. 2021) und von den Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4199; C. **1907**. II. 2022) gefundenen Werte ist in der Verschiedenheit der Apparatur und Einzelheiten der Arbeitsweise begründet. Neue Verss. der Vff. bei 50 und bei 0°, bei denen das mit S gesättigte, indifferente Gas (diesmal H) auf —185° in einer zweiten Vorlage abgekühlt wurde, ergaben folgende Werte: 49,7° 0,00034 mm, 89° 0,0057 mm, 99,3° 0,0089 mm, 104° 0,0115 mm, 110,8° 0,0200 mm, 114,5° 0,0285 mm, 123,8° 0,0535 mm, 131,9° 0,081 mm, 147° 0,192 mm, 157° 0,332 mm, 172° 0,629 mm, 189,5° 1,38 mm, 211,3° 3,14 mm. Die früher mitgeteilten Werte bis 100° sind um den jetzt für 0° ermittelten Betrag, d. h. 0,00013 mm, zu erhöhen. Die Annahme GRUENERS über die möglichen Schwefelverluste, sowie über den Dampfdruck bei 30—40° ist nicht richtig, letzterer ist etwa 13 mal größer, als er angenommen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 209—12. 25/5. [13/4.] Anorg. u. elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

Arthur Colefax, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfit auf Kaliumtetrathionat in wässeriger Lösung.* Der Vf. prüfte, wie weit die Gleichung:

$$K_2SO_3 + K_2S_4O_6 = K_2S_2O_3 + K_2S_3O_6$$

Gültigkeit hat. Bei der *Darst. von Kaliumpentathionat* nach DEBUS (Journ. Chem.

Digitized by Google

Soc. London **53**. 278; C. **88**. 460. 657) war es möglich, zu unterscheiden sechsseitige Prismen mit auf einer Seite aufgesetzten Pyramiden (Tetrathionat) von viersejtigen, sternförmigen Platten (Pentathionat). — Vorbereitende Verss. zeigten (Einzelheiten siehe Original): Kaliumsulfit und Kaliumtrithionat reagieren nicht in wss. Lsg. *Kaliumthiosulfat* und *Kaliumtrithionat* reagieren in beträchtlichem Maße unter B. von Sulfit und Tetrathionat und Spuren von Pentathionat. *Kaliumthiosulfat* und *Kaliumtetrathionat* reagieren in wss. Lsg. unter B. von Pentathionat, wobei das entstehende Sulfit sofort wieder in Thiosulfat umgewandelt wird. *Kaliumsulfit* nimmt aus *Kaliumpentathionat* in wss. Lsg. rasch S heraus. Lsgg. von Kaliumtri- und -tetrathionat, die 1 g-Mol.-Gew. per Liter enthalten, sind 24 Stdn. lang haltbar. Jod wirkt nicht unmittelbar auf $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$ u. $K_2S_5O_6$; $K_2S_3O_6$ u. K_2SO_3 behalten im Ggw. dieser 3 Salze ihren Jodtitrationswert bei, solange noch keine Rk. zwischen diesen Salzen in den wss. Lsgg. eingetreten ist.

Die Endschlüsse des Vfs. sind: Werden *Kaliumsulfit* und *Kaliumtetrathionat* in der gleichen wss. Lsg. aufgelöst, so erfolgt die Rk. mit der B. von *Kaliumthiosulfat* in Mengen, die äquivalent sind zu dem Sulfit, welches in Rk. getreten ist. Sind Sulfit und Tetrathionat ursprünglich in äquimolekularen Anteilen vorhanden, so ist die Verwandlung von Sulfit in Thiosulfat nicht vollständig. Die Verwandlung von Sulfit in Thiosulfat ist umkehrbar. Pentathionat wird nicht in beträchtlichen Mengen gebildet. Sind die Anteile von gelöstem Sulfit und Tetrathionat etwa $K_2SO_3 : {}^1/_2K_2S_4O_6$ oder $K_2SO_3 : 2K_2S_4O_6$, so wird Sulfit quantitativ in Thiosulfat umgewandelt, und im zweiten Falle wird, wenn Sulfit vollständig in Thiosulfat umgewandelt ist, in der Lsg. in beträchtlichen Mengen Pentathionat gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **23**. 207. [4/11.* 1907]; Journ. Chem. Soc. London **93**. 798 bis 811. April 1908. Christ Church Oxford.) BLOCH.

Lavoro Amaduzzi, *Emissionsvermögen und Belichtung des krystallisierten Selens.* Nach der MAXWELLschen Theorie kann man eine einfache Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wellenlänge des auffallenden Lichtes ableiten. Für Metalle und Legierungen ist die Formel geprüft, Der Vf. prüft, ob die Änderung der Leitfähigkeit, die das metallische Se beim Belichten zeigt, von einer Änderung des Emissionsvermögens für lange Wellen begleitet ist. Ein LESLIEscher Würfel, der auf 75° gebracht wird, hat eine Seite aus metallischem Se, eine zweite aus hartem, eine dritte aus weichem Se (von RUHMER), eine ist geschwärzt, eine weitere ist hochpoliertes Messing. Während die geschwärzte Seite an der Thermosäule und dem Galvanometer einen deutlichen Ausschlag hervorruft, läßt sich absolut keine Wrkg. der Belichtung auf das Emissionsvermögen des Se feststellen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 590—93. 3/5.* Bologna. Phys. Inst. d. K. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Franz Fischer und **Oskar Ringe**, *Die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.* Vff. haben festgestellt, daß ein Gemisch von Calciumcarbid und $CaCl_2$ bei etwa 800° den N der Luft quantitativ absorbiert. Zur *Absorption des Sauerstoffs* verwendete man gleichfalls Carbid. Je nach dem vorhandenen Überschusse von O verläuft die Rk. an den verschiedenen Stellen der M. nach folgenden Gleichungen:

Ia. $5O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4CO_2$; b) $CO_2 + CaC_2 = CaO + 2C + CO$;
c) $CO + CaC_2 = CaO + 3C$.

IIa. $3O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4CO$; b) $CO + CaC_2 = CaO + 3C$;

III. $O_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4C$.

Als Gesamteffekt tritt B. von Kalk unter Kohleabscheidung auf. — Das glühende

Digitized by Google

Carbid genügt also zur Aufnahme aller in Betracht kommenden Stoffe mit Ausnahme von aus W.-Dampf gebildetem H. — Zur Beseitigung dieses Gases (eventuell auch von KW-stoffen und von CO) wird das aus dem Carbid abströmende Gasgemisch über glühendes CuO und dann, zwecks Absorption der Verbrennungsprodd., durch Gefäße mit festem KOH, kons. H_2SO_4 und P_2O_5 geleitet. Die gesamte Absorptionsanlage ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$\begin{array}{l} \ulcorner\ P_2O_5 \leftarrow H_2SO_4 \leftarrow KOH \leftarrow CuO \leftarrow CaC_2 \\ \llcorner\!\!\rightarrow \text{Zirkulierpumpe} \rightarrow \text{Gasbehälter} \rightarrow \text{Luft.} \end{array}$$

Als Rk.-Gefäß für das Carbid diente bei den Vorverss. ein starkwandiges Eisenrohr, das in einem Verbrennungsofen lag, u. dessen Enden mit W. gekühlt wurden. Später gaben Vff. dem Carbidreaktionsgefäß die Form eines Zylinders für 7 kg Füllung; Einzelheiten s. Original. Das Gefäß wird mit einem staubfeinen Gemisch von Carbid + 10% $CaCl_2$ beschickt, in horizontaler Lage auf ein Bandeisengestell gelegt u. mit Chamottesteinen derartig umbaut, daß ein kleiner Ofen entsteht, den man zur Vermehrung des Zuges mit einem Schornstein versieht. Zum Heizen dienen 3 Zehnbrenner. Gefäß und Heizvorrichtung sind abgebildet.

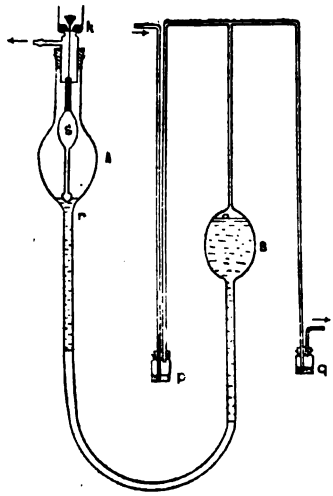


Fig. 6.

Um das anfangs unreine Argon durch Behandeln mit CuO, KOH, H_2SO_4 und P_2O_5 und erneutes Durchleiten durch das Carbidgefäß zu reinigen, ist eine *Zirkuliervorrichtung* (Fig. 6) erforderlich, die das Eindringen atmosphärischer Luft sowohl in Ruhe als in Bewegung mit Sicherheit verhindert. In *B* bewegt sich das dem Pumpenkolben entsprechende Hg auf und nieder; die mit Hg beschickten Fläschchen *p* und *q* dienen als Ventile; *p* saugt an, wenn das Hg in *B* fällt, während durch *q* das aus *B* durch das steigende Hg verdrängte Gas entweicht. — Die Antriebsvorrichtung für den Quecksilberkolben besteht aus dem Gefäß *A* u. dem Schwimmer *S*, mit welchem ein eiserner Ventilkegel starr verbunden ist. Wenn das Hg in *A* unter *r* steht, so ruht der genannte Kegel luftdicht auf dem bei *k* eingekitteten eisernen Sits. Wird nun eine unterhalb *k* angeschlossene, gut wirkende Saugpumpe in Betrieb gesetzt, so entsteht in *A* ein Unterdruck; das über *r* steigende Hg hebt jedoch das Ventil nicht, da der Auftrieb der kleinen, unteren Schwimmerkugel hierzu nicht genügt. Erst wenn das Hg *A* fast ganz erfüllt (u. *B* entleert ist), öffnet der Auftrieb der großen Schwimmerkugel *S* das Ventil; es dringt Luft ein, und das Hg sinkt in *A* (und steigt dementsprechend in *B*); aber nicht eher gestattet der Auftrieb der kleinen Schwimmerkugel das Schließen des Ventils, als bis das Hg bis *r* gefallen ist. Hierauf evakuiert die Pumpe *A*, und dasselbe Spiel wiederholt sich.

Man arbeitete so, daß sich das ca. 150 ccm fassende Gefäß *A* etwa 6 mal in der Min. füllte, also pro Min. ca. 1 l Gas befördert wurde. In einer Skizze geben Vff. die Gesamtanordnung der Apparatur. Der Betrieb des App. gestaltet sich in folgender Weise. Zuerst evakuiert man unter Erhitzen das Carbidgefäß mittels einer besonderen Leitung. Durch die Einw. des immer etwas wasserhaltigen $CaCl_2$

Digitized by Google

auf das Carbid bilden sich nämlich Gase (C_2H_2, bei höherer Temperatur H) und teerige Prodd., die sich auf diese Art entfernen lassen. Nach 2 Stdn. wird das Gefäß in den übrigen App. eingeschaltet und die ganze Anlage evakuiert. Alsdann läßt man Luft (die in einer Gasuhr gemessen wird), nachdem sie Flaschen mit Natronkalk und $CaCl_2$ passiert hat, in das glühende Carbidgefäß strömen, wo sofort lebhafte Absorption erfolgt. Die Luftzufuhr wird erst abgesperrt, wenn der App. mit Gas von annähernd Atmosphärendruck gefüllt ist; während dieser Phase strömten (in 2 Stdn. 20 Min.) 500 l Luft zu. Treibt man nun den Inhalt des App. mittels der Zirkulationspumpe durch Carbid, CuO u. die Absorptionsgefäße, so nimmt der Druck erst schnell, dann langsam ab. Das jetzt an Argon sehr reiche Gas wird dann durch eine Töplerpumpe (die später auch zum Evakuieren des Wägekölbchens für die Analyse dient) in den Hauptgasbehälter gepumpt, wodurch wieder Raum für das Zuströmen frischer Luft geschaffen wird etc. In 4 Stufen strömten innerhalb 8 Stdn. 920 l und in ferneren 4 Stufen innerhalb 9 Stdn. noch 345 l Gas zu, im ganzen 1265 l; diese lieferten ca. 11 l Rohargon (Luft enthält 0,937 Vol.-% Edelgase). Zum Schluß ließ man diese 11 l noch einige Zeit durch den frisch beschickten App. kreisen. — Vff. geben eine eingehende Schilderung der Ausführung der Analyse des erhaltenen Rohargons; die Prüfung auf Reinheit geschieht am zweckmäßigsten durch Dichtebest., durch welche sich noch 0,1% N erkennen läßt. Diese sehr genaue Methode ergab als Mittel für die D. des Rohargons 19,94 (O = 16); reines, von den übrigen Edelgasen befreites Argon hat die D. 19,95. — Die Reinheit des erhaltenen Prod. wurde ferner mittels Durchfunkung mit O_2 über KOH und durch die spektralanalytische Unters. erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2017—30. 27/6. [29/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

H. Giran, *Über die Hydrate der Phosphorsäuren.* Aus den EE. der Gemische von W. und den 3 Phosphorsäuren und den aus den gewonnenen Resultaten konstruierten Kurven ergaben sich bei der *Orthophosphorsäure* 2 Minima bei $+22{,}5°$ und $-81°$, welche den eutektischen Gemischen $H_3PO_4 + 0{,}135H_2O$, bezw. $H_3PO_4 + 3{,}205H_2O$ entsprechen, u. ein Maximum bei $+29°$, welches dem Hydrat $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ zukommt. Die *Pyrophosphorsäure* zeigt eine ähnliche Kurve, die 2 Minima bei $+23°$ u. $-75°$, entsprechend den eutektischen Gemischen $H_4P_2O_7 + 1{,}25H_2O$ u. $H_4P_2O_7 + 6{,}87H_2O$, und ein Maximum bei $+26°$, welches dem Hydrat $H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O$ zukommt, aufweist. Dieses Hydrat zeigt die Lösungswärmen:

$$H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O \text{ fest} + \text{aq.} = H_4P_2O_7 \text{ gel.} + 4{,}49 \text{ Cal.},$$
$$H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O \text{ fl.} + \text{aq.} = H_4P_2O_7 \text{ gel.} + 7{,}63 \text{ „ ,}$$

woraus unter Berücksichtigung der Lösungswärme der festen Pyrophosphorsäure folgt:

$$H_4P_2O_7 \text{ fest} + 1{,}5H_2O \text{ fl.} = H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O \text{ fest} + 3{,}44 \text{ Cal.},$$
$$H_4P_2O_7 \text{ fest} + 1{,}5H_2O \text{ fest} = H_4P_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O \text{ fest} + 1{,}34 \text{ „ ,}$$

Bei einem Vergleich dieser Werte mit dem von JOLY für das Orthophosphorsäurehydrat gefundenen ergibt sich, daß das Pyrophosphorsäurehydrat weniger beständig als das Orthophosphorsäurehydrat ist. — Bei der Metaphosphorsäure ließ sich eine Best. der Hydrate u. eutektischen Punkte in der angegebenen Weise nicht durchführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1270—72. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Besson und **Rosset**, *Über das ammoniakalische Arsenchlorür.* BESSON hat vor Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences **110**. 1258; C. **90**. II. 82) durch Einw. von trockenem NH_3-Gas auf $AsCl_3$ eine Verb. $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ erhalten, während HUGOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 54; C. **1904**. II. 500) aus seinen Verss. mit fl.

Digitized by Google

NH_3 folgert, daß bei niedriger Temp. aus NH_3 u. $AsCl_3$ Arsenamid, $As(NH_2)_3$ und NH_4Cl entsteht. Vf. hat daher von neuem trockenes NH_3-Gas bei $-20°$ auf $AsCl_3$ einwirken lassen u. wiederum einen hellgelben, festen Körper von der Zus. $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ erhalten. Diese Verb. sublimiert im Vakuum bei 200° vollständig; mehrere aufeinander folgende Sublimationen lieferten stets ein hornartiges, gelbliches Sublimat von der Zus. $2AsCl_3 \cdot 7NH_3$. — Läßt man auf die Verb. $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ fl. NH_3 einwirken, so tritt sofort Entfärbung der M. ein, die auch nach dem Verjagen des NH_3 anhält. Erschöpft man die Verb. $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ in geeigneter Weise durch fl. NH_3, so geht NH_4Cl in Lsg., und es hinterbleibt eine weiße, unl. M., deren Zus. annähernd dem Arsenimid entspricht. Das fl. NH_3 wirkt also nicht einfach als Lösungsmittel, sondern tritt selbst in Rk.

$AsCl_3$ kann ebenfalls auf $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ reagieren; erschöpft man das Reaktionsprod. im Vakuum bei 100° mit fl. NH_3, so erhält man NH_4Cl u. nach Entfernung des überschüssigen $AsCl_3$ eine kolophoniumartige M. von der Zus. $As_4H_4N_2Cl_8$, in der ohne Zweifel ein Gemisch vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1266—67. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock und **Walter Holle**, *Über die Darstellung des Borstickstoffs und des Calciumborids.* Reiner Borstickstoff wurde zuerst von STOCK u. BLIX durch Erwärmen des aus Borsulfidsulfhydrat und NH_3 gewonnenen Borimids dargestellt. Bequemer ist folgendes Verf. Das verhältnismäßig leicht rein erhältliche Borbromid (Kp. 90°) reagiert nach JOANNIS mit NH_3 unter B. von Ammoniumbromid u. *Boramid* gemischt mit *Borimid:* $BBr_3 + 6NH_3 = B(NH_2)_3 + 3NH_4Br$. Beim Erhitzen verwandelt sich das Borimid in Borstickstoff, während das Ammoniumbromid sich verflüchtigt. Für die Bereitung reinen Borstickstoffs ist ein hoher Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien Bedingung. Das NH_3 wurde hergestellt aus Salmiak und Kalk, dann verflüssigt und mit Na getrocknet. *Borbromid* bereitete man aus Brom und Bor, welch letzteres nach MOISSAN aus Bortrioxyd und Mg erhalten wurde. Nach wiederholter Dest. entfernte man aus dem BBr_3 die letzten Reste Br durch Schütteln mit Hg.

Läßt man gasförmiges NH_3 unter Kühlung auf überschüssiges BBr_3 einwirken (JOANNIS), so ist eine vollständige Rk. kaum zu erreichen. Nach vielen vergeblichen Verss. trafen Vff. die Anordnung so, daß das Borbromid in einen Überschuß fl. Ammoniaks tropft. Da hierbei das Zuflußrohr sich stets verstopfte, wenn das BBr_3 mit NH_3-Dämpfen in Berührung kam, so erhielt der App. eine Form, die die durch Skizze erläutert ist. Bei dieser Anordnung ist dafür gesorgt, daß die Zuflußkapillare in einer Atmosphäre von trockenem H mündet, und daß sie gegebenenfalls durch Hineinstoßen eines Glasfadens gereinigt werden kann. Das gut gekühlte Reaktionsgefäß wird durch 25 ccm fl. NH_3 zu etwa $^1/_8$ gefüllt; tropfen hierzu (unter Zischen) 12 g BBr_3, so fällt das Boramid als Nd. aus. Schließlich läßt man das NH_3 abdunsten und erhitzt die hinterbleibende weiße M. in einem Porzellanrohr im NH_3-Strom auf 750°, wobei NH_4Br fortsublimiert u. Borstickstoff von großer Reinheit in theoretischer Ausbeute zurückbleibt. — Zur Analyse schließt man im Rohr mit HCl auf und titriert die Borsäure mit Barytlsg. unter Zusatz von Mannit; das mit NaOH abdestillierte NH_3 wird gleichfalls titriert. Die N-Best. geschieht durch Verbrennen mit Bleichromat. Borstickstoff löst sich bei tagelangem Kochen mit Wasser vollständig auf (P_3N_5 wird dabei kaum angegriffen). — Ersetzt man bei der Gewinnung des Bors aus Bortrioxyd und Mg letzteres durch Calcium, so liefert die bei dunkler Rotglut erfolgende Rk. kein Bor, sondern fast reines *Calciumborid*, CaB_6. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2095—99. 27/6. [12/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Digitized by Google

O. Mügge, *Zur Tschermakschen Methode der Darstellung der Kieselsäuren.* Vf. sagt, daß seine Einwürfe gegen TSCHERMAKS Methode der Kieselsäurendarst. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 129; C. **1908**. I. 1367) auf Grund von sehr wohl mit denen TSCHERMAKS vergleichbaren Verss. angestellt worden wären, was letzterer (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 225; C. **1908**. I. 1919) bezweifelt hatte. Daß die von TSCHERMAK und seinen Schülern erhaltenen SS. wirklich die in den Mineralien enthaltenen sind, muß namentlich deshalb als unsicher gelten, weil dieselben erst bei verhältnismäßig hohen Tempp. entstehen. Z. B. sollte man erwarten, daß beim *Albit* zunächst $H_4Si_3O_8$ entstünde, TSCHERMAK aber gibt $H_2Si_3O_7$ an und erhielt dasselbe bei 73—76°. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 325—26. 1/6.) Göttingen.) ETZOLD.

Harold Hartley, Bernhard Mouat Jones und **George Adrian Hutchinson**, *Über die spontane Krystallisation von Natriumsulfatlösungen.* (Vgl. DE COPPET, Ann. Chim. et Phys. [8] **10**. 457; C. **1907**. I. 1236; MIERS, ISAAC, Journ. Chem. Soc. London **89**. 413; Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 322; C. **1906**. I. 1075; **1907**. II. 811; HARTLEY, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1016; C. **1906**. II. 954.) Die Vff. studierten einen weiteren Konzentrationsbereich als DE COPPET, um die Verschiedenheiten zwischen den früheren Beobachtungen aufzuklären. Sie konnten zeigen, daß übersättigte Lsgg. von *Natriumsulfat*, die von krystallinischen Kernen befreit waren, bei bestimmten Tempp. krystallisieren, wenn sie mechanischer Reibung unterworfen wurden. Sie haben die Übersättigungskurven aufgenommen, welche die Bedingungen zeigen, unter denen Eis, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ u. Na_2SO_4 spontan aus Natriumsulfatlsgg. gebildet wurden. Die höchste Temp., bei welcher sie die B. von *Eiskrystallen* in reinem W. beobachteten, war —0,5°. Die Übersättigungskurve für Eis beim Abkühlen von verd. Lsgg. von Na_2SO_4 läuft nahezu parallel der Gefrierpunktskurve, schneidet die Übersättigungskurve für $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ bei etwa —6° u. läßt einen „hypertektischen" Punkt entstehen. Bei $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ läuft die Übersättigungskurve nahezu parallel der Löslichkeitskurve und schneidet die Eiskurve bei etwa —6°; eine 25,4 Tle. wasserfreies Salz auf 100 Tle. W. enthaltende Lsg. krystallisierte einmal als $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ bei —5,9°, das andere Mal als Eis bei —6,2°. Über 32,5° ist wasserfreies Natriumsulfat die stabilste Form des Na_2SO_4; die Übersättigungskurve nähert sich mit dem Ansteigen der Temp. der Löslichkeitskurve. Lsgg. von verschiedener Konzentration krystallisierten bei bestimmten Tempp., wenn sie erwärmt u. konstant geschüttelt wurden. Aus nicht konstant geschüttelten Lsgg. krystallisierte eine instabile Varietät des Salzes, anscheinend orthorhombische Nadeln, welche in Berührung mit der Lsg. sich in die rhombischen Oktaeder der stabilen Form verwandelten. Die spontane Krystallisation von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ist im Vergleich zu der des $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ selten u. zeigt keine bestimmte Beziehung zur Temp. und Konzentration der Lsg.

Die Lsg., die 43,13 Tle. Na_2SO_4 auf 100 Tle. W. enthält, ist ungesättigt bei jeder Temp. zwischen 30,6 und 81,8°, beim Erhitzen bis 97,8° und Schütteln setzt sie Krystalle des wasserfreien Salzes, beim Abkühlen auf 8,9° solche des Heptahydrates ab. Die Lsgg. zeigen einen schroffen Wechsel, was ihre Neigung zur Krystallisation anbetrifft. Dies Verhalten ist unvereinbar mit DE COPPETS Schlüssen. Eine Lsg., die 43,6 g Na_2SO_4 in 100 g W. enthält, krystallisierte nach DE COPPET selten spontan bei 13,4°, nach den Verss. der Vff. krystallisierte sie immer bei 9,5°, die Lsg. war mit $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ gesättigt bei 19,3°. Lsgg. mit 37,7 g Na_2SO_4 in 100 g W. krystallisierten nach DE COPPET einmal spontan bei 12,1°, nach den Verss. der Vff. immer bei etwa 6,5°. — Die Vff. suchen ihre Ansichten mit denen DE COPPETS in Übereinstimmung zu bringen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 70. [30/3.*]; Journ.

Digitized by Google

Chem. Soc. London **93**. 825—33. April. Physic. Chem. Lab. Balliol Coll. and Trinity Coll. Oxford u. Government Coll. Lahore. India.) BLOCH.

Z. Weyberg, *Über das Alumosilicat $K_2Al_2SiO_6$.* Vf. suchte die Arbeiten von GORGEU (Ann. Chim. et Phys. [6] **10**. 145), MOROZEWICZ (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **18**. 1. 105; C. **99**. 54. 446) und VERNADSKY (Ztschr. f. Krystallogr. **34**. 37; C. **1901**. I. 349) über die Gruppe $RR_2^{III}SiO_6$ weiterzuführen. Die von GORGEU angegebene Methode stellte sich als ungeeignet heraus, ebenso waren synthetische Verss. ohne Erfolg, dagegen wurde $K_2Al_2SiO_6$ in stabiler Form und guten Krystallen durch Schmelzen von Kaolin mit einem in seiner Schmelztemp. sich zersetzenden und dabei alkal. Oxyd ausscheidenden Salz (Kaliumchromat) erhalten. Bei nicht genügender Hitze entstand $K_2Al_2Si_2O_8$. Verwendet wurden 3 g Kaolin auf 50 g K_2CrO_4 oder 5 g Kaolin auf 30 g K_2CrO_4, die Erhitzung dauerte 10—12 Stunden. Die erhaltene M. haftet fest am Tiegel und läßt sich nicht vollständig von dem entstandenen Cr_2O_3 reinigen (ca. 78 $K_2Al_2SiO_6$ auf ca. 22 Cr_2O_3). Das Alumosilicat bildet schöne, farblose, durchsichtige Oktaeder von der Zus. 24,26 SiO_2, 38,46 Al_2O_3, 35,10 K_2O, 1,97 CaO und Spur MgO (CaO und MgO sind Verunreinigungen vom Kaliumchromat). Es ist vollständig frisch, zieht weder CO_2, noch H_2O an und dürfte sich, da die Cr_2O_3-Beimengung kaum stört, zu Verss. auf nassem Wege eignen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 326—30. 1/6. Warschau.) ETZOLD.

Z. Weyberg, *Über das Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$.* Vf. gibt 4 Wege der Darst. an. 1. 3 Kaliumcarbonat, 1 Kaolin ($H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) und 40 Kaliumchlorid, sorgfältig zerrieben und gemischt, wurden 12 Stdn. im Teclubrenner geschmolzen. Das entstandene feine Krystallpulver scheint tetragonal zu sein. — 2. Die Mischung $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 20K_2SO_4$ wurde im PERROTschen Ofen 36 Stdn. geschmolzen. Das isolierte Pulver stellt winzigste Prismen, Körnchen und Blättchen vielleicht des tetragonalen Systems wie 1. dar. — 3. Die Mischung $K_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 40KCl$, 3 Wochen in der Flamme des Teclubrenners gehalten, lieferte ein aus Prismen bestehendes Pulver derselben Zus. wie 1. und 2., doch war *c* die Achse der kleineren Elastizität, während bei 1. und 2. das Gegenteil zu beobachten war. — 4. Durch Zusammenschmelzen bei niederer Temp. von Kaolin mit Kaliumchromat wurde neben Cr_2O_3 ein ähnliches Prismenpulver erhalten wie bei 3., das für die weitere Forschung keine günstige Form aufweist. Vf. hält 3. und 4. für eine besondere Modifikation, kann aber über die Bildungstemp. und die Grenze gegenüber $K_2Al_2SiO_6$ nichts angeben. Auf nassem Wege gelang die Synthese von $K_2Al_2Si_2O_8$ schon wiederholt (THUGUTT, LEMBERG, LAGORIO, DUBOINE, GORGEU), es ist als *Kalinephelin* bekannt und bildet augenscheinlich viele Modifikationen (hexagonal, rhombisch, regulär, tetragonal [?], prismatisch [?]). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 395—402. 1/7. Warschau.) ETZOLD.

Vincenzo Borelli, *Über die Konstitution einiger Quecksilberverbindungen mit komplexen Kationen.* Da das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion eine sehr geringe Elektroaffinität hat, addieren die Mercurisalze leicht elektrisch neutrale Molekeln u. bilden Salze mit komplexem Kation. Die Doppelsalze, die das Mercuricyanid mit Mercuriperchlorat, -nitrat, -chlorid und -acetat bildet, haben die einfache Formel (HgCN)A und dissoziieren nach dem Schema $(HgCN)A \rightleftharpoons HgCN^{\cdot} + A'$, wo A' die Anionen des addierten Mercurisalzes darstellt; das komplexe Kation $HgCN^{\cdot}$ dissoziiert seinerseits sehr wenig. Die Verb. von $Hg(CN)_2$ und HgO hat die Formel $(HgCN)_2O$.

Das *Cyanmercuriperchlorat* wird durch Verdunsten einer beide Komponenten in äquivalenter Menge enthaltenden Lsg. gewonnen (durchsichtige, farblose Nadeln, ll. in W., l. in A.). Die Lsgg. sers. sich, namentlich die verd. und die w., unter

Digitized by Google

B. von Mercurosalz, CO_2 und NH_3. Das Kation $HgCN^{\cdot}$ zerfällt, was daraus hervorgeht, daß nur die stärker dissoziierten Salze des $HgCN^{\cdot}$ dies Verhalten zeigen. Cl' oder ClO_3' bildet sich dabei nicht. Nur konz. Lagg. von $(HgCN)ClO_4$ werden durch NaOH gefällt, die Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$ ist also sehr gering. Sehr verd. Lagg. geben auch mit NH_4OH keinen Nd., nur mit H_2S. Da $AgNO_3$ auch nach sehr langem Stehen keine Trübung gibt, sind kaum CN'-Ionen vorhanden. Mol.-Gew. in 0,2—1,0-n. Lagg. fast konstant ca. 170 (Theorie 325,5). Fügt man steigende Mengen $Hg(CN)_2$ zu einer $^1/_{10}$-n. Lg. von $Hg(ClO_4)_2$, so sinkt der E. ebensoviel, als wenn man das $Hg(CN)_2$ in W. auflösen würde. In einer konz. Lg. (0,7-n.) sinkt die Depression anfangs beim Zufügen von steigenden $Hg(CN)_2$-Mengen, um bei noch größeren Mengen [0,5—0,7 Mol. $Hg(CN)_2$] wieder zu steigen. Anfangs scheinen sich komplexe Kationen wie $Hg_3(CN)_2$ oder $Hg_4(CN)_3$ zu bilden, wie sie bei Ag-Salzen nachgewiesen sind, später bilden sich weniger komplexe Kationen und erst, wenn sich beide Hg-Salze in etwa äquivalenten Mengen zusammenfinden, entstehen die einfachen $(HgCN)^{\cdot}$-Ionen. Das Leitvermögen des $(HgCN)ClO_4$ wird bei 25° zwischen $V = 4$ und $V = 1024$ gemessen. Die Hydrolyse ist etwa so groß wie beim $Hg(ClO_4)_2$.

Zusatz von $Hg(CN)_2$ zu Lagg. von $Hg(ClO_4)_2$ erhöht die Leitfähigkeit anfangs erheblich, später, wenn das Molekularverhältnis etwa 1 : 1 ist, schwächer. Ist das Verhältnis etwa 1,5 CN auf 1 ClO_4, so ist weiterer Cyanidzusatz wirkungslos. Die Kurve zeigt ferner einen leichten Knick, wenn das Verhältnis von Cyanid zu Perchlorat wie 1 : 4 ist.

Überführungsverss. setzen es außer Zweifel, daß die Dissoziation nach dem angenommenen Schema $HgCNClO_4 \rightleftharpoons HgCN^{\cdot} + ClO_4'$ vor sich geht. Dicyan oder p-Cyan tritt bei der Elektrolyse niemals auf, an der Kathode macht sich gegen Ende HCN bemerkbar; ferner bildet sich etwas Mercurosalz. Der App. und die beiden Verss. mit $^1/_2$-n. $(HgCN)ClO_4$ werden ausführlich beschrieben. Die Überführungszahl des $HgCN^{\cdot}$ bei Zimmertemp. ergibt sich zu 0,341 und zu 0,336, wobei auf Hydrolyse keine Rücksicht genommen ist.

Das *Cyanmercurinitrat* ist bereits früher dargestellt. Die doppelte Formel $[Hg(CN)_2 \cdot Hg(NO_3)_2]$ ist falsch. Es ist dem Perchlorat sehr ähnlich, die Lagg. enthalten kaum $Hg^{\cdot\cdot}$ und CN', sers. sich in der Hitze teilweise, bilden aber dabei sehr wenig Nitrit. Dissoziation in $^1/_2$-n. Lg. ca. 81, in einer $^1/_{10}$-n. Lg. ca. 97%. $\Delta_{1024} - \Delta_{32}$ ist 180, es tritt erhebliche Hydrolyse ein, doch bleiben die Lagg. im Gegensatz zu $Hg(NO_3)_2$-Lagg. klar. Leitvermögen der Gemische von $Hg(CN)_2$ und $Hg(NO_3)_2$ wie beim Perchlorat. Überführungszahl des Kations bei Zimmertemp. ist 0,323.

Das *Cyanmercurichlorid* ist ebenfalls schon bekannt. Die ihm früher zugeschriebene Formel ist zu halbieren. Die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration ist erheblich kleiner als in Lagg. von $HgCl_2$. $AgNO_3$ fällt nur AgCl, $HgNO_3$ nur Kalomel. Doch wird nicht alles Chlor gefällt. Mol.-Gew. aus kryoskopischen Bestst. 240—268 ($HgCNCl$ = 261,5). Leitvermögen bei $V = 1024$ erst 25,6 bei 25°, etwas höher als bei $HgCl_2$. Hydrolyse deutlich. Bei der Elektrolyse tritt an der Anode O_2 neben wenig CO_2, CO und Cl_2 auf, an der Kathode schlägt sich anfangs nur Hg nieder, später entwickeln sich steigende Mengen H_2. Das Kation $HgCN^{\cdot}$ bildet an der Anode CNO', an der Kathode CN'.

Das *Cyanmercuriacetat* ist bekannt, auch ihm wurde fälschlich die doppelte Formel zugeschrieben. Mit NaOH erhält man weißes $Hg(CN)_2 \cdot HgO$, nachdem sich vorher wl. und ganz wenig dissoziiertes $HgCN \cdot OH$ gebildet hat. Die Rk. ist unvollständig. $AgNO_3$ gibt keinen Nd. Beim Erwärmen der Lagg. entweicht nur wenig Essigsäure. Die Lagg. bleiben fast klar und bilden wenig Mercurosalz. Mol.-Gew. ca. 230 (Theorie 285 für die einfache Formel). $\Delta_{1024} - \Delta_{32}$ bei 25° 37.

Digitized by Google

Λ etwa $^1/_{100}$ der Werte vom Perchlorat. In einem vierteiligen App. mit Pergamentdiaphragmen werden die Vorgänge bei der Elektrolyse studiert, wobei die die Elektroden enthaltenen Kompartimente mit $ZnSO_4$-Lsg. gefüllt sind. Auch in der Lsg. des Acetats finden sich $HgCN'$-Ionen, doch sind die hauptsächlichen Stromträger die H'-Ionen. An den Pergamentmembranen setzt sich HgO ab.

Das *Cyanmercurioxyd*, dem früher die Formel $Hg(CN)_2 \cdot HgO$ zugeschrieben wurde, ist wl. und schwach dissoziiert. Die Lsgg. enthalten OH'-Ionen, die nicht von einer Hydrolyse herrühren, sondern direkt abdissoziiert sind. Wasser von 90° löst 4,68%, W. von 0° 0,47% Salz. Die gesättigten h. Lsgg. geben das Salz als Oxyd ab: $(HgCN)_2O$. Das Oxyd läßt sich mit HCl und Methylorange titrieren. Bei der Titration mit HNO_3 stört die stärkere Hydrolyse des $Hg(NO_3)_2$. Das Mol.-Gew. des als Hydroxyd gelösten Oxyds ergibt sich kryoskopisch zu 240—260 (Theorie 243). Auch ebullioskopische Bestst., bei denen allerdings teilweise HgO-Abscheidung eintrat, zeigen, daß dem Hydroxyd die einfache Formel zukommt. Die Siedekurve für die Verb. liegt durchweg höher als die für *Mercuricyanid* (Mol.-Gew. gef. 257—265, ber. 252), während Zusatz von HgO zum $Hg(CN)_2$ die Kpp. nicht ändern sollte, falls der Verb. die Formel $Hg(CN)_2HgO$ zukäme. Neben den einfachen Molekeln $HgCN \cdot OH$ scheinen sich auch einige komplexere zu bilden. Die Dissoziation des $HgCN \cdot OH$ ist von der Größenordnung des $Hg(CN)_2$. Bei der Elektrolyse werden fast nur OH'- und Hg''-Ionen entladen. Es wird nachgewiesen, daß CN im Komplex zur Kathode wandert. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 361—426. 18/5. [13/1.] Turin. Elektrochem. Lab. d. K. Polyt.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Baubigny, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberjodids in Ammoniak.* Vf. ermittelte die Löslichkeit des AgJ in Ammoniak, D. 0,926, bei 16° nach der Methode der Krystallisation zu 1 : 6000. Die Verss. wurden in geschlossenen Röhren ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1263—65. [15/6.*]) DÜSTERBEHN.

Walter Steubing, *Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen.* Der Vf. hat eine sehr eingehende Unters. über die optischen Eigenschaften der verschieden, nämlich rot, blau u. violett gefärbten kolloidalen Goldlsgg. angestellt. Die Hydrosole wurden im Ultramikroskop in bezug auf Farbe, Helligkeit u. Größe der Teilchen untersucht u. dann ihre Absorption im Spektralphotometer gemessen. Ferner wurde das abgebeugte Licht in bezug auf Farbe u. Intensität mittels einer neuen geeigneten Anordnung photometrisch untersucht. Schließlich wurden die Hydrosole auf ihre Polarisation hin geprüft und der Gesamtgehalt an gel. Gold durch Ausfällung bestimmt. Auf die Einzelheiten der Unters. kann im Referat nicht eingegangen werden; als Ergebnisse sind besonders die folgenden hervorzuheben: Nur ein geringer Teil des Lichtes geht durch seitliche Ausstrahlung verloren; die Hauptmenge wird im Metall vernichtet. Eine Erklärung der Farbenerscheinung durch Resonanz ist nicht möglich, da auch die auf Platinblechen erhaltenen ausgeglühten Metallüberzüge dieselbe Farbe besitzen wie die Lsgg., aus denen sie erhalten wurden. In den homogenen roten Lsgg. sind grüne Teilchen vorhanden, mit einem Strahlungsmaximum zwischen 560 u. 570 $\mu\mu$; in den blauen Lsgg. sind gelbrote Teilchen, während die violetten als Mischungen der roten und blauen aufzufassen sind. Der Absorptionskoeffizient des Goldhydrosols ist nicht derselbe wie der des kompakten Goldes. Das ausgestrahlte Licht ist partiell linear polarisiert.

Bei Benutzung von *Hydrasin* als Reduktionsmittel lassen sich haltbare homogene blaue und rote Lsgg. von gleicher Farbe u. verschiedenster Teilchengröße erhalten. Es scheint also zwei Arten von Teilchen zu geben, nämlich solche, welche die Lsg. rot, und solche, die sie blau färben. Treten sie nebeneinander auf, so erhält man

Digitized by Google

violette Hydrosole. (Ann. der Physik [4] **26**. 329—71. 9/6. [29/4.] Greifswald. Physik. Inst.) SACKUR.

Marcel Delépine, *Über die Alkalichloroiridate und -chloroiridite.* Die *Chloroiridate* des K, Rb, Cs u. NH_4 vom Typus $IrCl_6M_2$ erhält man aus dem Na-Salz, $IrCl_6Na_2 \cdot 6H_2O$, durch doppelte Umsetzung. Die K- u. Na-Salze sind schwarz, das NH_4-Salz ist ebenfalls schwarz und nur in kleinkrystallinischem Zustande rötlich schwarz, das Rb-Salz ist braunrot oder ziegelrot, je nach der Größe der Krystalle, das Cs-Salz ist wl., daher stets kleinkrystallinisch und lebhaft rot gefärbt. Neu sind die Salze: $IrCl_6Cs_2$, $IrCl_6Rb_2 \cdot H_2O$, $IrCl_6Cs_2 \cdot H_2O$. Die Krystalle erscheinen u. Mk. als Würfel, sie sind undurchsichtig schwarz oder orangerot durchscheinend. Die wss., 1‰ig. Lsgg. dieser Salze gleichen in der Farbe den Chloroplatinatlsgg.; in Pulverform sind die Salze braunrot bis lebhaft rot.

Die *Chloroiridite* des Na, K u. NH_4 entstehen rasch u. leicht durch Reduktion der in W. suspendierten oder gel. Chloroiridate mittels der korrespondierenden neutralen Oxalate bei Wasserbadtemperatur:

$$2IrCl_6M_2 + C_2O_4M_2 = 2IrCl_6M_2 + 2CO_2.$$

Bei der geeigneten Konzentration scheidet sich das ll. Na-Salz, $IrCl_6Na_2 \cdot 12H_2O$, direkt ab, während die K- u. NH_4-Salze des Typus $IrCl_6M_2$ beim Krystallisieren Gemische von Di- und Trimetallsalzen: $IrCl_6M_2 + H_2O \rightleftharpoons IrCl_5(H_2O)Me_2 + MCl$ abscheiden. Sollen die Trimetallsalze dargestellt werden, so muß eine ziemlich große Menge von KCl, bezw. NH_4Cl zugesetzt werden. Je nach ihrer Größe sind die Krystalle schwarz, braun, grünlichrot, olivgrün, gelblichgrün bis blaßgelb; beim Trocknen werden die Krystalle olivgrün.

Die Dimetallchloroiridite, $IrCl_5(H_2O)K_2$ u. $IrCl_5(H_2O)(NH_4)_2$, erhält man durch direkte Konzentration der Reduktionsflüssigkeit u. Krystallisierenlassen der Laugen bis zum Auftreten der Trimetallsalze. Das K-Salz bildet rötliche, grünlichgelbe bis blaßgelbe, kleine Nadeln, das NH_4-Salz schwarze, schwarzrote, gelblichrote bis blaßgelbe Oktaeder. — Die Chloroiridite des Cs u. Rb werden durch Umsetzung des Na-Salzes, $IrCl_6Na_2$, mit den Lsgg. von RbCl und CsCl, wobei stets Gemische der Di- und Trimetallsalze entstehen, dargestellt. Die Dimetallsalze erhält man durch Umkrystallisieren des Gemisches aus reinem W., die Trimetallsalze durch Umkrystallisieren aus stark RbCl-, bezw. CsCl-haltigem W. Das Salz $IrCl_5(H_2O)Rb_2$ bildet kleine olivbraune, dem Ammoniumsalz ähnliche Krystalle, das Salz $IrCl_5(H_2O)Cs_2$ kleine, olivfarbene Krystalle. Das Salz $IrCl_6Rb_2 + H_2O$ besitzt die Form und Farbe des ebenfalls mit 1 Mol. H_2O krystallisierenden Ammoniumsalzes, das Salz $IrCl_6Cs_2 + H_2O$ bildet hellolivgrüne Nadeln. Während die Trimetallsalze, $IrCl_6M_2$, ihr Krystallwasser leicht abgeben, sind die Dimetallsalze, $IrCl_5(H_2O)M_2$, bis 150° völlig beständig; letztere enthalten also Konstitutionswasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1267—69. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

E. Wedekind und **W. Weiswange**, *Organische Chemie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1442—53. 3/7. 1491—1501. [1/5.] Tübingen.) BLOCH.

Paul Lebeau, *Über einige physikalische Eigenschaften des Butans und Isobutans.* Durch Behandlung einer Lsg. von Na-Ammonium oder Ca-Ammonium in fl. NH_3 mit n-Butyljodid und sek. Butyljodid einerseits und mit Isobutylchlorid

Digitized by Google

andrerseits wurden reines *Butan* und *Isobutan* dargestellt. Butan zeigt $Kp._{755}$ 0,5° und hat eine kritische Temp. von 151—152°; Isobutan hat $Kp._{757}$ —10,5°, und seine kritische Temp. beträgt 134—135°. Bei 17° u. 772 mm Druck löst 1 Volumen H_2O 0,15 Vol. Butan und 0,13 Vol. Isobutan; dagegen löst 1 Vol. A. bei 17° u. 775 mm Druck 18,83 Vol. Butan u. 13,2 Vol. Isobutan, 1 Vol. Ä. bei 18° u. 773 mm Druck 29,8 Vol. Butan u. 27,9 Vol. Isobutan, und 1 Vol. Chlf. löst bei 17° und 768 mm Druck 32,5 Vol. Butan u. 39,5 Vol. Isobutan. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 300—304. 15/5. [7/3.*].) HENLE.

Konsortium für elektrochemische Industrie, *Acetylentetrachlorid und seine Derivate.* Es werden die Befürchtungen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (Chem.-Ztg. **32**. 256; C. **1908**. I. 1451) widerlegt. *Trichloräthylen* ist bei der Fabrikation dauernd mit Kalkschlamm bei Siedetemp. in Berührung, eine Entw. von selbstentzündlichem Gas oder von Dichlor- u. Monochloracetylen im eisernen App. findet dabei auch nicht spurenweise statt. Die narkotischen Wirkungen bei Tetrachlorkohlenstoff sind stets erheblich stärkere als bei Trichloräthylen, die Dampfspannung des „Tri" beträgt nur etwa die Hälfte des „Tetra". Nach Versa. von HEINZ ist der *Tetrachlorkohlenstoff* der weitaus giftigere, besonders bei starker Verdünnung der Dämpfe. Bei der Extraktion von Fetten mit reinem Trichloräthylen ist die Farbe derselben nicht merklich verschieden von den mit Bzn. extrahierten. Die Zersetzlichkeit des *Tetrachloräthans* bei der Verwendung als Lösungsmittel für Harze, Lacke, Kautschuk usw. ist von keiner Seite beobachtet worden. Der Angriff von Eisen durch Tetrachloräthan und *Pentachloräthan* ist erheblich geringer als der durch CCl_4 verursachte. Infolge der geringen Flüchtigkeit des Tetrachloräthans ist nach FAUST die Gefahr des Zustandekommens einer Narkose beim Menschen äußerst gering. (Chem.-Ztg. **32**. 529—30. 30/5. Nürnberg.) BLOCH.

Fréd. Swarts, *Zur Darstellung des Difluoräthylalkohols.* Bei der Darst. des Difluoräthylalkohols aus Difluoräthylbromid und HgO in Ggw. von H_2O entsteht als Nebenprod. Difluoressigsäure, indem gleichzeitig HgBr gebildet wird. Ersetzt man das HgO durch PbO, so verläuft die Rk. ähnlich, und es läßt sich eine partielle Reduktion des PbO zu metallischem Pb beobachten. — Erhitzt man *Difluoräthylalkohol* mit PbO u. W. auf 160°, so resultieren CO_2, H, Pb, PbF_2, Glykolsäure und Oxalsäure. — *Glykolsäure* wird durch Erhitzen mit PbO und W. auf 160° zu Oxalsäure oxydiert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 272—82. 15/5. [7/3.*] Gent. Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

Th. van Hove, *Über eine neue Darstellungsmethode einiger Äther.* (II. Mitteilung.) In Fortsetzung früherer Unterss. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1906**. 650; C. **1907**. I. 234) wurde die Einw. von *Chinolinchlorhydrat* auf einen sekundären Alkohol, den Isopropylalkohol, und auf einen tertiären Alkohol, den Trimethylcarbinol, studiert. — Erhitzt man *Isopropylalkohol*, $(CH_3)_2CHOH$, mit Chinolinchlorhydrat im Rohr 8 Tage lang auf 160°, so resultiert als Hauptprod. *Diisopropyläther*, $(CH_3)_2CH{\cdot}O{\cdot}CH(CH_3)_2$, Kp. 68°, $D.^{16,2}$ 0,7349; Ausbeute ca. 35%. Als Nebenprodd. erhält man Propylen, $CH_3{\cdot}CH:CH_2$, *Isopropylchinolin*, $C_9H_6N(C_3H_7)$, Kp. 280 bis 300°, und *Diisopropylchinolin*, $C_9H_5N(C_3H_7)_2$, Kp. 300—320°. Das Pikrat des Isopropylchinolins, $C_{12}H_{13}N{\cdot}C_6H_3O_7N_3$, schmilzt bei 160—161°, das des Diisopropylchinolins, $C_{15}H_{19}N{\cdot}C_6H_3O_7N_3$, bei 226—228°; beide Pikrate sind wl. in k. A. Durch PbO_2 und Essigsäure werden die beiden substituierten Chinoline zu roten, l. Farbstoffen oxydiert. — *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3C(OH)$, ergibt beim Erhitzen mit Chinolinchlorhydrat lediglich Diisobutylen, $(CH_3)_2C:CH{\cdot}C(CH_3)_3$, u. Butylen, $(CH_3)_2C:$

Digitized by Google

CH_4. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 540—51. 15/6. [4/4.*] Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.) HENLE.

M. J. Stritar und **R. Fanto**, *Über Glyceridverseifung bei der Umesterung in homogenen Systemen.* Vorliegende Arbeit bringt die rechnerischen Belege für die Annahme, daß das früher (Monatshefte f. Chemie **28**. 383; C. **1907**. I. 1488) erwähnte GEITEL-KREMANNsche Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri-, Di-, Monacin und Äthylester auch für alkoh. Lsgg. seine Gültigkeit behält. Außerdem besprechen die Vff. einige Widersprüche ihrer Resultate mit denen KREMANNs (Monatshefte f. Chemie **29**. 23; C. **1908**. I. 1157). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 35—41. 1/6. Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) POSNER.

J. H. Long, *Beobachtungen über die Beständigkeit des Lecithins.* Nach Vers. des Vfs. sind wss. Emulsionen von *Eier-* und *Hirnlecithin* (ca. 4,45 g in 100 ccm) gegen Temperaturschwankungen ziemlich widerstandsfähig. Bei langdauerndem Kochen der Emulsionen wird die Dissoziation, gemessen durch die Acidität oder das Leitvermögen, nicht erhöht. Licht scheint nur sehr wenig auf die Emulsionen einzuwirken, Lecithinemulsionen reagieren deutlich sauer. Fällt man sie durch reines, überschüssiges Aceton und bringt die Rückstände wieder in wss. Emulsion, so sind die so gewonnenen Emulsionen neutral. Beim Fällen von Lecithin aus äth. Lsg. mit Aceton scheint ein Prod. zu entstehen, das beim Behandeln mit W. sauer wird. Auch die Acetonfällung aus W. bewirkt eine gewisse Zers., die sich durch eine Veränderung des Verhältnisses P : N zu erkennen gibt. Das elektrische Leitvermögen der Emulsionen läßt auf die Ggw. saurer oder basischer Gruppen schließen. Nach der Reinigung durch Aceton wird aber die Leitfähigkeit so wesentlich herabgesetzt, daß anzunehmen ist, daß die Leitfähigkeit nicht durch das Lecithin selbst, sondern durch Zersetzungsprodd. bedingt wird. Wahrscheinlich werden auch einige der für Lecithin als charakteristisch angesehenen Rkk. durch hydrolytische Spaltungsprodd. oder andere Substanzen veranlaßt. Emulsionen sowohl von Hirn- als auch von Eieralbumin werden durch schwache Salzlsgg. leicht gefällt. Zwischen dem Fällungsvermögen und der Valenz des metallischen oder Säureions der Salze scheint keine Beziehung zu bestehen. Die Extraktion von Lecithin aus Emulsionen wird durch den Zusatz von Salzen erleichtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 881—95. Mai. [Febr.] Chicago. Northwestern Univ. Medical School.) ALEXANDER.

J. H. Long und **Frank Gephart**, *Über das Verhalten von Lecithinemulsionen gegen Metallsalze und gewisse Nichtelektrolyte.* Vff. haben das Verhalten von Lecithinemulsionen verschiedener Stärke (0,005—0,05 n.) gegen Salzlsgg. u. einige Nichtelektrolyte geprüft. Die schwächste der angewandten Emulsionen (4 g im Liter) kann filtriert werden u. gibt ein opalescierendes Filtrat, in dem die B. eines Nd. leicht erkennbar ist. Es wurden benutzt: Chloride, Nitrate u. Sulfate von K, Na u. NH_4, Chloride und Nitrate der Erdalkalien, Ferroammoniumsulfat, $FeCl_3$, $Fe'''(NH_4)(SO_4)_2$, Tl_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CuSO_4$, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $H_2C_4H_4O_6$, $HC_2H_3O_2$, H_3BO_3. 5 ccm der Lecithinemulsion wurden mit 1 u. 5 ccm der gesättigten Salz- oder S.-Lsg. versetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß schwache Lecithinemulsionen durch eine große Anzahl von Salzen u. SS. gefällt werden, u. daß die Vollständigkeit der Fällung von der Valenz des Kations unabhängig ist. Innerhalb einer Gruppe, z. B. der der Alkalimetalle, konnten charakteristische Unterschiede nicht beobachtet werden. In gewisser Beziehung scheint aber der Dissoziationsgrad der verschiedenen Verbb. die Fällung zu beeinflussen. Während z. B. die gewöhnlichen SS. und auch Weinsäure sehr aktiv sind, sind die schwache Essigsäure und Borsäure fast inaktiv. Die Hg-

Digitized by Google

Salze besitzen alle nur eine geringe Wrkg., die vom Chlorid über das Acetat zum Cyanid abnimmt, das praktisch inaktiv ist. Äther und ähnliche Lösungsmittel besitzen bei den reinen wss. Emulsionen nur ein sehr geringes, zuweilen kaum merkbares Extraktionsvermögen. Sobald aber die Emulsionen mit Salzen versetzt werden, wird das Lecithin sofort von Lösungsmitteln aufgenommen. Es scheint demnach, daß die Emulsion erst aufgehoben werden muß, bevor eine Extraktion möglich ist. Quecksilbercyanid und Borsäure fällen die Emulsionen nicht, u. aus so behandelten Emulsionen nimmt Ä. kein Lecithin auf. Durch gewisse Nichtelektrolyte (Glycerin, Glucose, Saccharose, Harnstoff, Eieralbumin) werden die Emulsionen nicht in merkbarem Grade gefällt. Die Ggw. dieser Verbb. erleichtert auch das Lösen durch Ä. nicht. Sobald aber Spuren von Salzlagg. zugesetzt werden, geht das Lecithin sofort in Lsg., auch wenn Nichtelektrolyte in großem Überschuß zugegen sind. Dieses Verhalten ist in gewissen Fällen von praktischer Bedeutung.

Vff. weisen schließlich auf die Bedeutung des Komplexes hin, der durch die Vereinigung von Lecithin und *Gallsalzen* entsteht. Emulsioniertes Lecithin wird durch eine wss. Lsg. von Gallsalzen vollkommen u. in beträchtlicher Menge gelöst. Die Vereinigung scheint außerordentlich beständig zu sein nnd sich nur schwierig so zers. zu lassen, daß das Lecithin von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden kann. Vff. sind mit weiteren Unterss. dieses Komplexes beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 895—902. Mai. Chicago. Northwestern Univ. Medical School.)

ALEXANDER.

Maurice François, *Über das Monomethylaminmagnesiumdoppelphosphat.* Um die Brauchbarkeit des QUANTINschen Verf. zur Trennung des NH_3 von den Methylaminen (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 561; C. **93**. II. 994) zu prüfen, hat Vf. zunächst festgestellt, ob Methylaminmagnesiumdoppelphosphate existieren oder nicht. Es ergab sich, daß das *Monomethylamin* ein krystallinisches Doppelphosphat von der Zusammensetzung: $MgPO_4 \cdot NH_2CH_3 + 6H_2O$ bildet, während analoge Doppelphosphate des Di- und Trimethylamins nicht zu existieren scheinen. Das Verf. von QUANTIN, welches bei Gemischen von NH_3 mit Di- u. Trimethylamin gute Resultate gibt, ist, wie Vf. außerdem experimentell nachweisen konnte, zur Trennung von NH_3 und Monomethylamin nicht verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1284—87. [15/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Auger, *Einwirkung der Alkalien auf die Mono- und Dimethylarsinsäuren und ihre Jodsubstitutionsprodukte. Natriummethylarsinat* zerfällt beim Erhitzen mit überschüssigem NaOH auf 250—280° quantitativ in Arseniat u. *Methan*:

$$CH_3 \cdot AsO_3Na_2 + NaOH = CH_4 + AsO_4Na_3.$$

Natriumkakodylat geht unter dem Einfluß von schm. NaOH bei 180° zunächst in Methan und Natriummethylarsinat über:

$$(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH = CH_4 + CH_3 \cdot AsO_3Na_2,$$

welch letzteres sodann bei 260° gemäß der obigen Gleichung in ein zweites Mol. Methan und Arseniat zerlegt wird. — Die Dijodmethylarsinsäure und Tetrajodkakodylsäure werden früheren Unterss. des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 808; C. **1908**. I. 15) zufolge durch sd. wss. Alkalilauge in Methylenjodid u. Arseniat gespalten. Der gleiche Reaktionsverlauf liegt der B. von *Methylenjodid* aus Jodoform u. Trinatriumarsenit nach KLINGER zugrunde. In der ersten Phase verbindet sich das Jodoform mit dem Arsenit zu Dijodmethylarsinat:

$$CHJ_3 + AsO_3Na_3 = CHJ_2 \cdot AsO_3Na_2 + NaJ,$$

welch letzteres, unter den vorliegenden Versuchsbedingungen unbeständig, sofort

Digitized by Google

in Methylenjodid u. Arseniat zerfällt. Zur Darst. des Methylenjodids mischt man 1 Mol. Jodoform mit einem großen Überschuß von Trinatriumarsenit, erhalten durch Auflösen von 1 Mol. As_2O_3 in 6 Mol. 33%ig. Natronlauge, und unterwirft das Gemisch der Wasserdampfdest. Ausbeute 92%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1280—82. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

D. E. Tsakalotos, *Über die Hydrate der Fettsäuren, abgeleitet aus Messungen der Viscosität der wässerigen Lösungen.* Es werden die inneren Reibungen einer Anzahl von Säuren der Fettreihe rein und in verschieden verd. wss. Lsgg. bei 20° gemessen. η ist die innere Reibung der reinen Säure, η_1 die einer Lsg. von 1 Mol. S. auf 1 Mol. W.: *Ameisensäure* η 0,017 80, η_1 0,014 80; *Essigsäure* η 0,012 86, η_1 0,027 16; *Propionsäure* η 0,011 14, η_1 0,029 73; *n-Buttersäure* η 0,015 85, η_1 0,034 04. — Wie aus diesen Zahlen und namentlich aus dem Diagramm, das die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Konzentration der wss. Lsgg. wiedergibt, hervorgeht, nimmt Ameisensäure eine Sonderstellung ein. Die Viscositäten im System Ameisensäure—Wasser sind ungefähr gleich (oder ein wenig kleiner), als sich nach der Mischungsregel berechnet, Ameisensäure bildet also kein Hydrat. Dagegen zeigen die Kurven Viscosität—Konzentration der anderen untersuchten SS. deutlich ausgeprägte Maxima, die den Verbb. von 1 Mol. S. mit 1 Mol. W. entsprechen. Es ist dadurch die Existenz von folgenden *Hydraten* in wss. Lsgg. nachgewiesen: ($CH_3COOH + H_2O$), ($CH_3CH_2COOH + H_2O$), ($CH_3CH_2CH_2COOH + H_2O$). (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1146—49. 1/6.*) BRILL.

D. E. Tsakalotos, *Über die Hydrate der Fettsäuren* (cf. vorst. Ref.). Die Konstitution der Hydrate, deren Existenz in wss. Lsgg. Vf. nachgewiesen hat, läßt sich unter der Annahme vierwertigen Sauerstoffs durch das Schema $R\cdot CO\begin{smallmatrix}H\\>\\O\end{smallmatrix} = O\begin{smallmatrix}H\\<\\H\end{smallmatrix}$ wiedergeben. Diese Formel hält Vf. für wahrscheinlicher als die gleichfalls mögliche: $R—C—(OH)_3$. Im festen Zustande scheinen die Hydrate der Fettsäuren nicht beständig zu sein, denn die Aufnahme der Schmelzkurve *Essigsäure—Wasser* ergibt keine Andeutung einer Verbindung der Komponenten.

Was die Abneigung der *Ameisensäure* betrifft, mit W. eine Verb. einzugehen, so erklärt Vf. dieses abweichende Verhalten dadurch, daß er annimmt, daß *Ameisensäure* als Hydrat des Kohlenoxyds aufzufassen sei und daher sich nicht weiter hydratisiere. Doch zeigt diese S. ganz allgemein weniger Neigung, Additionsverbb. einzugehen, als ihre Homologen. Während alle anderen SS. der Fettreihe mit Phenolen reagieren, bildet *Ameisensäure* nicht einmal Additionsverbb. mit denselben, wie durch Viscositätsmessungen im System *Ameisensäure—m-Kresol* nachgewiesen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1272—74. 15/6.*) BRILL.

William Jackson Pope und **John Read**, *Über die optische Aktivität von Verbindungen von einfacher Molekularstruktur.* Es ist angenommen worden, daß optische Aktivität nicht notwendig auf das V. eines asymm. C-Atoms in einem Molekularkomplex folgen muß, wenn nicht andere C-Atome an das asymm. Zentrum angelagert sind (VAN'T HOFF-EILOART, Lagerung der Atome im Raume). Zum Zweck der Lösung der Frage, welcher Grad *molekularer Größe* nötig ist, damit die Ggw. eines asymm. C-Atoms *optische Aktivität* nach sich zieht, haben die Vff. *Chlorsulfoessigsäure* u. *Chlorbrommethansulfosäure* in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten wollen. Ihre Verss. waren jedoch ergebnislos, u. wenn ähnliche Verss. auch negative Resultate ergeben sollten, so wäre das eben ein Anzeichen dafür, daß die Ggw. eines asymm. C-Atoms in einer Substanz allein nicht genügt, um ihr optische Aktivität zu verleihen. Wenn es auch gelingen sollte, zu beweisen, daß die beiden SS.

Digitized by Google

in enantiomorphen Isomeren mit optischer Aktivität erhalten werden können, so ist es doch bemerkenswert, daß sie eine große Anzahl von Salzen mit optisch-aktiven Basen liefern, während sie immer noch ihre optische Inaktivität oder äußerlich kompensierte Form behalten.

Chlorsulfoessigsäure, $CHCl(SO_3H)\cdot CO_2H$; aus dem Ba-Salz (vergl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie **7**. 159) durch genaue Fällung des Ba mittels H_2SO_4; die filtrierte Lsg. wurde kons. und mit der äquivalenten Menge Strychnin in der Hitze versetzt; normales *Strychninsalz*, $C_{44}H_{47}O_9N_4ClS, H_2O = 2C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot CHCl(SO_3H)\cdot CO_2H, H_2O$; farblose, glänzende Nadeln, wl. in k. W. oder Aceton, ll. in A. oder h. W., unl. in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. $= -24{,}7°$, $[M]_D = 104{,}1°$. Die mit überschüss. NH_3 daraus frei gemachte S. war opt.-inaktiv. — *Saures Strychninsalz*, $C_{23}H_{25}O_7N_2ClS, H_2O$; mit der Hälfte Strychnin dargestellt; leichte, farblose Krystalle (aus h. verd. Aceton); löslicher in W. als das neutrale Salz, ll. in A., unl. in organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. $= -23{,}3°$, $[M]_D = -118{,}6°$. — *Chlorbrommethansulfosäure*, $CHClBrSO_3H$; aus dem Ba-Salz wie die vorige S. erhalten; gab nur das basische *Strychninsalz*, $C_{43}H_{46}O_7N_4ClBrS = 2C_{21}H_{22}O_2N_2, CHClBrSO_3H$; farblose, glänzende Nadeln (aus h. W.); $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. $= -24{,}8°$, $[M]_D = -108{,}9°$. — *Chinidinsalz*, $C_{21}H_{26}O_5N_2ClBrS = C_{20}H_{24}O_2N_2$, $CHClBrSO_3H$; farblose Nadeln (aus h. wss. Aceton), wl. in k. W., Aceton und A., $[\alpha]_D$ in W. $= +148{,}3°$, $[M]_D = +791°$. (Proceedings Chem. Soc. London **24**. 99. [29/4.*]; Journ. Chem. Soc. London **93**. 794—98. April. Munic. School of Technol. Victoria Univ. of Manchester.) BLOCH.

H. Staudinger und **E. Ott**, *Über Ketene*. 10. Mitteilung. *Malonsäurehalbchloride, Malonsäureanhydride und ihre Überführung in Ketene*. (Vorige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1493; C. **1908**. I. 1977.) Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Malonsäure haben die Vff. das *Halbchlorid der Malonsäure* erhalten; Dimethyl- u. Diäthylmalonsäure liefern nach dem gleichen Verf. die entsprechenden Verbb. Es wurde versucht, von den Halbchloriden durch HCl-Abspaltung mittels tertiärer Basen (Pyridin, Chinolin etc.) zu den unbekannten monomolekularen Anhydriden der Malonsäuren zu gelangen. Hierbei wurden in der Kälte krystallinische Ndd., Additionsprodd. von der Zus. $CR_2[CO\cdot(Cl)NC_5H_5]\cdot COOH\cdot NC_5H_5$ erhalten, die beim Stehen oder Erwärmen sich zers. Bei dem Malonsäurehalbchlorid erfolgte völlige Verschmierung, bei dem Dimethyl- u. Diäthylmalonsäurehalbchlorid bildeten sich amorphe, N-haltige Prodd. von der Zus. I. — Zers. man das Dimethylmalonsäurehalbchlorid, welches beim Erhitzen neben CO_2 auch HCl abspaltet, bei niederer Temp. im Vakuum, so wird neben wenig Isobuttersäurechlorid das *Dimethylmalonsäureanhydrid* (II.) in 60—75% Ausbeute erhalten. Auch bei dem Malonsäurehalbchlorid wird unter analogen Bedingungen neben einem Zerfall in Acetylchlorid und CO_2 HCl abgespalten; doch konnte das Anhydrid nicht gewonnen werden. Diäthylmalonsäurehalbchlorid zers. sich hauptsächlich in Diäthylessigsäurechlorid und CO_2.

Das von den Vff. dargestellte Dimethylmalonsäureanhydrid ist identisch mit dem von EINHORN (LIEBIGS Ann. **359**. 145; C. **1908**. I. 1535) beschriebenen 12-fach molekularen Anhydrid. Beide sind amorphe Körper, die, entgegen EINHORNS Angaben, meist ganz unl. sind, in einigen Lösungsmitteln unter Zers. sich lösen. Molekulargewichtsbestst. sind daher nicht auszuführen. Die geringen, von EINHORN beobachteten Gefrierpunktsdepressionen, die nach diesem Autor für das Vorliegen eines 12-fach molekularen Körpers sprechen, beruhen auf einer schwer zu entfernenden Verunreinigung seines Anhydrids durch Dimethylmalonsäure. Über die Molekulargröße des Dimethylmalonsäureanhydrids läßt sich also nichts aussagen. Vermutlich liegen die Verhältnisse beim 12-fach molekularen *Diäthylmalonsäure-*

Digitized by Google

anhydrid von EINHORN ähnlich. — Ihren physikalischen Eigenschaften nach können die beiden Anhydride polymere Körper sein. Wie monomolekulare verhalten sie sich aber bei den von EINHORN studierten Rkk., sowie bei dem von den Vff. gefundenen Zerfall in CO_2 u. Ketene beim Erhitzen. Die Unbeständigkeit der Malonsäureanhydride ist auf die Ggw. eines β-Lactonringes zurückzuführen.

Das *Malonsäurehalbchlorid*, $CH_2(COCl)\cdot CO_2H$, wird aus 1 Mol.-Gew. Malonsäure u. 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in sd. Ä. erhalten. Nadeln aus Chlf. + PAe. oder CS_2, F. 65° unscharf unter Zers., ll. in Ä., Bzl., Chlf., in der Wärme swl. in PAe., CS_2. Empfindlich gegen Wasserdampf; zers. sich beim Aufbewahren unter B. von Harzen; gibt mit Anilin die Malonanilidsäure. — Das auf analogem Wege aus Dimethylmalonsäure erhaltene *Halbchlorid*, $(CH_3)_2C(COCl)\cdot CO_2H$, scheidet sich aus h. PAe. in Krystallen vom F. 64—65° (Zers.) aus; besitzt einen eigentümlichen Geruch. — *Diäthylmalonsäurehalbchlorid*, $(C_2H_5)_2C(COCl)\cdot CO_2H$, aus Diäthylmalonsäure gewonnen. Öl, sll. — Das Chlorid gibt mit Anilin die *Diäthylmalonanilidsäure*, $C_{13}H_{17}O_2N$; Krystalle aus k., wss. A., schm. unscharf zwischen 87° und 90° unter Zers. — Erhitzt man das Halbchlorid der Dimethylmalonsäure über seinen F. bei 12 mm Druck, so erhält man das *Anhydrid der Dimethylmalonsäure* (II); schwach graues Pulver, zers. sich bei raschem Erhitzen bei 170—175°; bei langsamem Erhitzen bei 163—165° in CO_2, Dimethylketen und seine Polymerisationsprodd., unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln; wird beim Erwärmen mit Bzl. als Gallerte suspendiert; wird beim Kochen mit Äthylenbromid, Nitrobenzol, Acetanhydrid u. Chinolin unter CO_2-Abspaltung gelöst. — Nach EINHORN dargestelltes dimethylmalonsäurehaltiges Dimethylmalonsäureanhydrid (F. 140—145°) zeigte nach erfolgter Reinigung die gleichen Eigenschaften. — Zur Darst. des *Dimethylketens*, $(CH_3)_2C:CO$, erhitzt man das obige Anhydrid im Wasserstoffstrom auf 160—180° unter 12 mm Druck. Das in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensierte Keten zeigt die gleichen Eigenschaften wie das aus Bromisobuttersäurebromid und Zn (STAUDINGER, KLEVER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 908; C. **1906**. I. 1232) gewonnene. Gelbe Krystalle, F. —97,5°, Kp.$_{12}$ —48,5°, Kp.$_{760}$ 34°; beginnt nach $^1/_2$—1 Stde. sich zu polymerisieren, erst nach 2 Tagen ist die gelbe Farbe des Ketens verschwunden. Das Keten kann auch direkt aus dem Halbchlorid der Dimethylmalonsäure gewonnen werden, nur muß dann die Temp. sehr langsam von 65° auf 180° gesteigert werden. Erhitzt man das nach EINHORN dargestellte Anhydrid der Diäthylmalonsäure unter gleichen Bedingungen zuerst sehr langsam von 81° auf 100° und schließlich auf 180°, so erhält man das *Diäthylketen*, $(C_2H_5)_2C:CO$; erstarrt in fl. Luft zu einer gelben Krystallmasse; Kp.$_{749}$ 91—92°; beständiger als das Dimethylketen; gibt mit Anilin das Diäthylessigsäureanilid (F. 128°, aus A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2208—17. 27/6. [15/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Walter Schrauth und **Walter Schoeller**, *Synthese von α-Oxyquecksilberfettsäuren. I. Mitteilung: Über den Quecksilberdimalonsäuremethylester und sein Verseifungsprodukt, das Oxyquecksilberessigsäureanhydrid.* Mit Rücksicht auf die physiologische Bedeutung der α-Aminosäuren haben Vff. die Darst. solcher Verbb. in Angriff genommen, bei welchen die NH_2-Gruppe durch andere basische Reste vertreten ist; da die Bindung zwischen C und Hg besonders fest zu sein pflegt u. von den Präparaten außerdem interessante therapeutische Wrkgg. zu erwarten waren, wählten sie zunächst die Einführung der Gruppe HO·Hg· an Stelle von NH_2. — Die Synthese der β-Quecksilberdipropionsäure nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 386; C. **1907**. I. 798) ließ sich auf α-Halogenofettsäuren nicht übertragen, während *Malonester* — besonders die *Methylester* — mit HgO leicht

Digitized by Google

reagierten. Aus $CH_2(COOCH_3)_2$, HgO und W. wurden durch 12-stdg. Schütteln unter Lichtabschluß bei 37° zu 91% der Theorie der *Quecksilbermalonsäuredimethylester*, $(CH_3OOC)_2CH \cdot Hg \cdot CH(COOCH_3)_2$, gewonnen, der, frisch dargestellt, aus Chlf. in sternförmig verwachsenen Täfelchen krystallisiert, bei 127° (korr.) schm. u. dann wieder zu einer undurchsichtigen M. erstarrt, die sich erst bei hoher Temperatur zers. Das krystallisierte Prod. ist in organischen Solvenzien, wie A., Aceton, Essigester zll.; bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen dieser Lsgg. scheidet sich ein amorpher, flockiger Nd. aus, der ebenso wie das Rohprod. polymer sein dürfte und nur von Chlf. aufgenommen wird. Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zers. den Quecksilberdimalonester rasch unter B. von $HgHlg_2$, während Acetylchlorid und Äthyljodid kein Halogenquecksilber abspalten; NH_4-Sulfid fällt aus der wss. Suspension HgS. — Schüttelt man den Ester mit überschüssiger *n*-NaOH bei 37°, so fällt beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Entw. von CO_2 ein gelatinöses Prod. (Ausbeute 90%) aus, das sich gegen 200° bräunt und gegen 250° verpufft. Die Verb. ist in organischen Solvenzien unl., wird aber von Alkalien aufgenommen unter B. von Salzen der *Oxyquecksilberessigsäure*, $HO \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot COOH$; sie ist wahrscheinlich ein *polymeres Anhydrid* (I.) der letzteren, entstanden aus primär vorhandener Quecksilbermalonsäure durch Spaltung derselben unter gleichzeitigem Freiwerden von Malonsäure und CO_2. — Das Na-Salz der Quecksilberessigsäure krystallisiert aus wenig W. in kugelförmig verwachsenen Nädelchen, die in organischen Solvenzien fast unl. sind; die wss. Lsg. reagiert alkal., scheidet auf Cu kein Hg ab, koaguliert Eiweiß nicht und liefert mit $(NH_4)_2S$ schwarze Ndd. — Die Salze von Ca, Ag, Pb u. Hg stellen weiße, lockere Pulver dar; das blaue, ebenfalls wl. Cu-Salz hat die Formel $Hg_2C_4H_2O_6Cu$. — Das Anhydrid II. wird von Halogenwasserstoffsäuren schon in der Kälte unter B. von $HgHlg_2$ zers., ist aber gegen verd. H_2SO_4 beständig; aus der Lsg. in HNO_3 der D. 1,2 fällen W. und A. flockige Ndd., die Nitrate der Quecksilberessigsäure von wechselnder Zus. zu sein scheinen; durch Vermischen der Lsg. in k., wasserfreier Ameisensäure mit absol. A. wurde eine krystallinische Verb. der Formel $Hg_3C_7H_8O_8$ gewonnen, die sich beim Erhitzen unter Funkensprühen zers., sich am Licht dunkel färbt, in organ. Solvenzien unl. ist, aber von SS. u. Alkalien (anscheinend unter Zers.) aufgenommen wird. Die Verb. dürfte das *Formiat einer Dioxyquecksilberacetyloxyquecksilberessigsäure*, $H \cdot OC \cdot O \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot COOH$, sein u. wäre mithin als Analogon des Diglycylglycins aufzufassen; ihre Entstehung ist vergleichbar der Darst. eines Dipeptids durch Aufspaltung eines Diketopiperasins mit SS. — Das hiernach wahrscheinlich trimolekulare Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure wird auch von 10%ig., k. Ammoniak leicht gel.; bei kurzem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, scheiden diese Lsgg. weiße bis gelbliche Ndd. von wechselnder Zus. aus. — Die Lsg. des Anhydrids in starker NaOH liefert bei der Elektrolyse an der Kathode *Natriumamalgam* in schönen Nadeln; bei einem Vers. mit Hg als Anode ging das Metall nicht in Lsg. — ein Beweis, daß der elektrolytische Prozeß nicht umkehrbar und das Hg im oxyquecksilberessigsauren Na in nichtionisierter Form vorhanden ist. — Auch durch Eintragen von HgO in eine h. alkal. Lsg. von *malonsaurem Natrium* war das Salz leicht und fast quantitativ zu erhalten; es ist, ebenso wie das wl. Ca-Salz, stark giftig: Nach Verabreichung per os von 0,08 g Ca-Salz pro kg Tier gingen Kaninchen innerhalb 24 Stdn. zugrunde, während der achte Teil obiger Dosis gut vertragen wurde; ganz ähnliche Zahlen wurden bei der subkutanen Injektion einer wss. Lsg. des Na-Salzes erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2087—94. 27/6. [13/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

I. $\left[\begin{matrix}CH_2—CO\\ |\\ Hg—O\end{matrix}\right]_x$

P. Carré, *Über das Lacton der Dioxy-3,4-buttersäure.* Die Dioxy-3,4-buttersäure

Digitized by Google

erhält man am einfachsten durch allmähliches Eintragen von KCN in die äquimolekulare Menge des mit dem doppelten Volumen W. verd. Glycerinmonochlorhydrins bei 100° und Versetzen der Reaktionsfl. mit dem gleichen Volumen konz. HCl. Wird die Dioxybuttersäure im Vakuum erhitzt, so verliert sie bereits bei 100° W.; bei höherer Temperatur destilliert ein Gemisch von *Oxy-4-crotonsäurelacton*, $Kp._{12}$ 92 bis 93°, und *Dioxy-3,4-buttersäurelacton*, $CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, farblose Fl., $Kp._{12}$ 174—175° ohne Zers., l. in W., A. u. Aceton in allen Verhältnissen, über. Der größte Teil der Dioxybuttersäure, 60—70%, wird indessen in ein nicht destillierbares, wahrscheinlich nach Art der Dimilchsäurebildung entstandenes Kondensationsprod. verwandelt. *Benzoylderivat* des Dioxybuttersäurelactons, weiße Blättchen aus A., F. 101°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1282—84. [15/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Carl Bülow und **Fritz Schaub**, *Über das Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon und seine Spaltungsprodukte.* Die Vff. haben durch Kombination von Phenylhydrazin mit Isonitrosoacetessigester das *Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_3H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gewonnen. Bei der Spaltung desselben wurde statt des erwarteten Osotriazols das *4-Isonitroso-3-methylpyrazol* (s. Formel)

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C : N \cdot NH \\ HO \cdot N : C \text{——} CO \end{array}$$

(Gutmann, Dissertat. Heidelberg 1903; Betti, Gaz. chim. ital. **34**. I. 179; C. **1904**. I. 1331; L. Wolff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2832; C. **1904**. II. 641) neben Benzoesäure erhalten. — Das *Isonitrosoacetessigesterbenzoylhydrazon* wird beim Erwärmen von Isonitrosoacetessigester u. Benzoylhydrazin mit W. auf 50° erhalten. Krystalle aus Methylalkohol oder A.; beginnt bei 164,5° zu sintern; sers. sich bei 173°; ll. in A. und Ä., weniger in Bzl. und Lg., swl. in W. — Dampft man die Lsg. der Isonitrosoverb. in 5%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade ein, so erhält man das *4-Isonitroso-3-methylpyrazolon*, das die von Betti angegebenen Eigenschaften zeigt und bei 230—231° schm. Eine ziemlich glatte, aber umständlichere Zerlegung erreicht man, wenn man eine Lsg. des Hydrazons in konz. H_2SO_4 8 Stdn. stehen läßt, die Lsg. auf Eg. gießt und nach der Entfernung der Benzoesäure mittels Chlf. das Nitrosomethylpyrazolon durch Extrahieren mit Ä. isoliert. — Auch bei hinreichend langem Kochen seiner alkoh. Lsg. wird das Hydrazon größtenteils in der gleichen Weise zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2181—83. 27/6. [15/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

Felix Ehrlich, *Über eine Synthese des Isoleucins.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 528—33. Juni. — C. **1908**. I. 1970.)
MEISENHEIMER.

E. Berl und **Watson Smith jun.**, *Über Cellulosenitrate und Celluloseacetonitrate.* Die Vff. verwendeten bei der Nitrierung der Cellulose als wasserbindendes Mittel *Essigsäureanhydrid*, um sowohl über den Nitrier-, wie auch den Acetylierungsprozeß Aufschluß zu erlangen und möglichst zu gemischten Salpetersäure-Essigsäureestern zu kommen, welche zur Entscheidung in der Frage über den maximalen Ersatz von OH-Gruppen in der Cellulose herangezogen werden können. — Cellulose wurde durch Salpetersäure-Essigsäureanhydridgemisch in den beobachteten Fällen immer nur nitriert, nicht aber auch acetyliert. Die Nitrierwrkg. des Gemisches steigt mit dem Gehalt an Essigsäureanhydrid, das demnach wie die H_2SO_4 in der Mischsäure durch Beeinflussung des Hydratationszustandes der HNO_3 wirkt. Man gelangt auf diese Weise zu hochnitrierten Prodd. (z. B. 13,7% N bei Anwendung von 2,15 Mol. Acetanhydrid, 3,7 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. HNO_3), die sich durch besondere Brisanz auszeichnen. Bei geringeren Gehalten des Gemisches an Acetanhydrid, resp. Anhydrid und Eg. gegenüber HNO_3, tritt keine veresternde Wrkg.

Digitized by Google

auf Cellulose ein, trotzdem die verwendete Salpetersäure (D. 1,48, 86% HNO_3) allein zu Prodd. mit 9% N führt. Anscheinend erfolgt in diesen HNO_3-reicheren Gemischen Umlagerung zu *Nitroessigsäure*, die auf Cellulose nicht einwirkt. Derartige Gemische zersetzen sich auch leicht unter Selbsterhitzung u. B. von großen Mengen gasförmiger Prodd., unter denen sich Stickoxyde, CO_2 und Nitromethan finden.

Das Ausbleiben der acetylierenden Wrkg. bei Einw. von HNO_3-Acetanhydridmischung (eventuell verd. mit Eg.) auf Cellulose deutet darauf hin, daß HNO_3 die Rolle der H_2SO_4, resp. der Sulfoessigsäure beim Acetylierungsvorgang nicht zu übernehmen vermag, wohl wegen der Beständigkeit der Cellulose-Salpetersäureester gegenüber Acetanhydrid. Der Eintritt von Acetylgruppen ins Cellulosemol. kann nur dadurch ermöglicht werden, daß durch Zusatz von *Schwefelsäure* infolge k. Verseifung des HNO_3-Esters vorübergehend Schwefelsäurereste eintreten, die dann durch Acetyl ersetzbar sind. Demgemäß führt auch *Acetylnitrat* (PICTET, KHOTINSKY, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1163; C. **1907**. I. 1246) bei Abwesenheit von H_2SO_4 Cellulose nur in nitrierte Prodd. über (13,34% N). Andererseits entstehen bei Anwendung eines H_2SO_4-haltigen Gemisches, z. B. von Mischsäure ($HNO_3 + H_2SO_4 + H_2O$) mit Acetanhydrid gemischte Ester, *Acetylnitrate der Cellulose*, deren Zus. durch die Geschwindigkeit des Nitrierungs- und Acetylierungsvorgangs bestimmt wird. Die Prodd. enthalten umsomehr N, je mehr Mischsäure gegenüber Acetanhydrid vorhanden ist, während bei relativ geringerem Gehalt an Mischsäure mehr Acetylgruppen eintreten. Die dargestellten Prodd. (Mischsäure mit 40,66% H_2SO_4, 43,85% HNO_3, 15,49% H_2O zu Acetanhydrid wie 4 : 1, 3 : 2) nähern sich, auf das Mol. $C_{24}H_{40}O_{20}$ berechnet, 10fach substituierter Cellulose, während ein Gemisch gleicher Gewichte Mischsäure und Acetanhydrid nicht mehr auf Cellulose einwirkt. — Die bei Abwesenheit oder Ggw. nur sehr geringer Mengen H_2SO_4 dargestellter Cellulosenitrate besitzen eine auffallend geringe Lösungsgeschwindigkeit in kons. H_2SO_4, was sich durch geringere *Depolymerisierung des Cellulosemoleküls* bei der Veresterung ohne H_2SO_4 erklärt. Die Lösungsgeschwindigkeit von Celluloseestern in kons. H_2SO_4 hängt im allgemeinen von der Struktur u. Oberflächenentw. des Prod., der Molekulargröße des dem Ester zugrunde liegenden Cellulosemoleküls u. der Anzahl der nicht substituierten OH-Gruppen ab.

Die Bereitung der HNO_3-Acetanhydridgemische muß vorsichtig u. unter starker Kühlung geschehen. Gefahrlos wird sie bei Zumischung von Eg., während sonst zuweilen, besonders wenn die Salpetersäure NO_2 enthält, eine autokatalytische Rk. eintritt. Unter Entbindung neuer Mengen NO_2 wirkt die HNO_3 auf das Acetanhydrid ein, die Temp. steigt rapid, und bald nimmt die Rk. explosionsartigen Charakter an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1837—44. 13/6. [14/5.] Zürich. Technisch-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

C. Willgerodt und **B. R. Kok**, *Über Derivate des 4-Nitro-2-jodtoluols mit mehrwertigem Jod. 4-Nitro-o-toluidin*, $C_6H_2(CH_3)_{(1)}(NH_2)_{(2)}(NO_2)_{(4)}$; gelbe, durchsichtige Tafeln aus Eg., A. oder Bzl., lange Nadeln aus sd. W.; F. 107°. — $C_7H_8O_2N_2 \cdot HCl$, weiße Nadeln, durch Kochen der Base mit verd. HCl; wird beim Erwärmen über 100° gelb, schwärzt sich bei 200° und schm. unter Zers. bei 230°. — Löst man die Base (nicht über 30 g) in HCl, diazotiert unter Kühlung und erwärmt dann mit KJ, so erhält man *4-Nitro-2-jodtoluol*, $C_7H_6O_2NJ$; wasserhelle Krystalle aus A.; F. 58° (REVERDIN 51°); große, rhombenförmige Tafeln beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg.; wl. in Lg.; mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. — *4-Nitro-2-tolyljodidchlorid*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot JCl_2$, durch Einleiten von Cl in die konz. Chlf.-Lsg. des Jodids; krystallisiert aus der Lsg. auf Zusatz von Lg. in schwefelgelben Prismen; zers. sich bei 83°; ist

Digitized by Google

in Chlf. u. Ä. unzers. l. — *2-Jodoso-4-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot JO$, entsteht beim Verreiben des Jodidchlorids mit Sodalsg. + verd. NaOH. Bildet nach dem Reinigen mit Ä. oder Chlf. ein gelblichweißes Pulver, das bei 180—181° explodiert; unl. in organischen Mitteln; besitzt Jodosogeruch. — Beim Kochen mit W. liefert die Jodosoverb. in schlechter Ausbeute *2-Jodo-4-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot JO_2$. Besser gewinnt man diese Substanz durch Verrühren von frisch dargestelltem, fein zerriebenem Jodidchlorid mit unterchloriger Säure; schneeweiße Flocken aus sd. Eg. oder W.; explodiert bei 204° mit heftigem Knall; wl. in sd. Eg. und W.

4-Nitro-2-tolyljodiniumverbindungen. *Di-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J\cdot OH)C_6H_3(CH_3)NO_2$, durch Einw. von Ag_2O auf äquimolekulare Mengen der mit W. zu einem dicken Brei angeriebenen Jodoso- und Jodoverb. Die Lsg. der reinen Base in W. reagiert nur schwach alkal. — Chlorid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J\cdot Cl$, feine Nadeln beim Eindampfen der Lsg.; F. ca. 140°. — Bromid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J\cdot Br$; flockige, weiße M.; zers. sich bei ca. 145°; l. in HBr, fällt auf Zusatz von W. aus dieser Lsg. z. T. wieder amorph aus. — Jodid, $C_{14}H_{13}O_4N_2J\cdot J$, amorpher, schwach gelber Nd., aus der Base und KJ; zers. sich bei 113° unter Jodentwicklung; kleine Nadeln aus sd. A. (etwas zers.); färbt sich am Lichte braun. — Nitrat, $C_{14}H_{13}O_4N_2J\cdot NO_3$; weiße Nadeln; F. 147°; sll. in W. — Primäres Sulfat, $C_{14}H_{13}O_4N_2J\cdot HSO_4$, weiße Nadeln; F. 165°; sll. in W. — Pyrochromat, $(C_{14}H_{13}O_4N_2J)_2\cdot Cr_2O_7$, orangegelb, amorph, nicht umkrystallisierbar; explodiert gegen 128°. — Platinchloridverb.; dünne, gelbe Blättchen; Zersetzungspunkt 180°.

4-Nitro-2-tolylphenyljodiniumhydroxyd, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J\cdot OH)C_6H_5$, durch Behandeln von 2-Jodo-4-nitrotoluol und Jodosobenzol mit Ag_2O und W.; die Lsg. reagiert stark alkal. — Chlorid, $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot Cl$, aus 4-Nitro-2-tolyljodidchlorid, Hg-Diphenyl und W.; kleine, weiße Nadeln, F. 183°. — Bromid, $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot Br$, gelbliche Flocken; F. 165°. — Jodid, $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot J$, hellgelbes, amorphes Pulver; zers. sich bei 131°; Nadeln aus sd. A. (etwas zers.). — *Perjodid*, $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot J_2$, durch Behandeln des Jodids in A. mit einer kons. alkoh. Jodlsg.; tief dunkelbraune Prismen; F. 50°; wird an der Luft heller durch Zers. — Nitrat, $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot NO_3$, kleine, weiße Prismen; F. ca. 167° unter Aufbrausen. — $C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot HSO_4$, kleine, weiße Prismen; F. 142°. — Pyrochromat, $(C_{13}H_{11}O_2NJ)_2\cdot Cr_2O_7$, eigelbes Pulver; läßt sich nicht aus W. umkrystallisieren; F. 137—138° unter schwacher Explosion. — $(C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot Cl)_2\cdot HgCl_2$, kleine, weiße Nadeln aus W.; F. 157° unter Zers. — $(C_{13}H_{11}O_2NJ\cdot Cl)_2\cdot PtCl_4$, gelbrote Prismen aus W., F. 175° unter Zers. — *o-Tolyl-4-nitro-2-tolyljodiniumhydroxyd*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(J\cdot OH)C_6H_4\cdot CH_3$, aus Jodonitrotoluol, o-Jodosotoluol und feuchtem Ag_2O. — $C_{14}H_{13}O_2NJ\cdot Cl$, kleine Nadeln, F. 170°. — $C_{14}H_{13}O_2NJ\cdot Br$, feine, glänzende Nadeln aus W.; F. 151°. — $C_{14}H_{13}O_2NJ\cdot J$, hellgelb, mikrokrystallinisch aus sd. W.; zers. sich bei 116°. — $(C_{14}H_{13}O_2NJ)_2\cdot Cr_2O_7$, oranger Nd.; unl.; explodiert bei 136°, ohne zu schm. — $(C_{14}H_{13}O_2NJ\cdot Cl)_2\cdot PtCl_4$, dünne, goldglänzende Blättchen; F. 158°. — $(C_{14}H_{13}O_2NJ\cdot Cl)_2\cdot HgCl_2$, derbe Nadeln; F. 168°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2077—83. 27/6. [12/6.] Freiburg i. B.) Jost.

P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen. III. Azoxyverbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1907**. I. 338.) Zu berichtigen ist folgendes. Die Größe φ besitzt bei den Azoxyverbb. den Wert −28. Die experimentell gefundene Verbrennungswärme des *m-Azoxytoluidins* beträgt bei konst. Druck 1912,5, bei konst. Vol. 1911,7 Cal., die Bildungswärme +40,3 Cal. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 184—90. Juni.) Düsterbehn.

Ludwig Benda und **Robert Kahn**, *Über einige Homologe und Derivate der Arsanilsäure.* (I. Mitteilung.) Vff. sehen sich durch die Mitteilung von O. und

Digitized by Google

R. ADLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 931; C. **1908**. I. 1688), die einen Teil der schon vor längerer Zeit von ihnen dargestellten Verbb. behandelt, zu vorliegender Veröffentlichung veranlaßt. — Die Verss. über die allgemeinere Anwendbarkeit der Rk. von BÉCHAMP (C. r. d. l'Acad. des sciences **56**. I. 1172) führten zu dem Ergebnis, daß außer den Homologen mit unbesetzter Parastellung auch andere Anilinderivate bei Behandlung mit Arsensäure in substituierte Arsanilsäuren übergeführt werden können, die sich der Muttersubstanz (vergl. EHRLICH und BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3292; C. **1907**. II. 898) aufs genaueste anschließen. — p-Toluidin liefert bei Einw. von Arsensäure eine arsenhaltige Verb., die wahrscheinlich der Stilbenreihe angehört, von interessanter physiologischer Wrkg., über die EHRLICH an anderer Stelle berichten wird. — Bei der B. der Arsanilsäure entstehen immer als zweites Prod. sekundäre Arsinsäuren, also aromat. Kakodylsäuren (Diaminodiarylarsinsäuren) von der allgemeinen Formel $(NH_2 \cdot Ar)_2AsO \cdot OH$, über die später berichtet werden soll.

Die Darst. der primären Arsinsäuren geschieht durch langsames Erwärmen eines Gemenges aus Arsensäure u. Base auf 170—200°, die Reinigung über die Na-Salze. Letztere sind weiße Substanzen, denen die Konstitution primärer Salze, $R \cdot AsO{<}(OH)(ONa)$ zukommt. Sie krystallisieren wie die Muttersubstanz mit wechselnden Mengen Krystallwasser und sind sll. in W., swl. in A. und anderen organischen Lösungsmitteln. Durch Neutralisieren ihrer wss. Lagg. mit einem Äquivalent S. erhält man die freien SS. als weiße, krystallisierte Ndd., die im allgemeinen in W. schwerer l. sind als die Arsanilsäure u. sich aus sd. W. umkrystallisieren lassen; sie sind ll. in SS., kaustischen und kohlensauren Alkalien, wl. in A., l. in Methylalkohol u. kaum l. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Alle neu dargestellten SS. unterscheiden sich von der Arsanilsäure durch scharfe FF.; ihrer chemischen Natur nach sind sie ihr sehr ähnlich; sie zeigen alle Rkk. der primären Arsinsäuren, bilden weiße, in HNO_3 l. Ag-Salze, scheiden bei der Einw. von Magnesiamischung oder $CaCl_2$ auf ihre ammoniakal. Lagg. erst beim Erhitzen die entsprechenden weißen Salze ab. Außerdem zeigen alle die Funktionen einer freien NH_2-Gruppe; ihre Diazoverbb. können mit Aminen u. Phenolen zu alkalilösl. Azofarbstoffen kombiniert werden; die Diazogruppe ist leicht durch OH und Halogen ersetzbar. Die Methylhomologen können in Form ihrer Acylverbb. zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden, worüber später berichtet werden soll.

1-Methyl-2,5-arsanilsäure, $C_7H_{10}O_3NAs$ = $CH_3 \cdot (1)C_6H_3[NH_2(2)] \cdot AsO(OH)_2(5)$; aus Arsensäure und o-Toluidin; hexagonale Prismen aus W., F. 195°. — *1-Methyl-3,6-arsanilsäure*, $CH_3(1) \cdot C_6H_3 \cdot [NH_2(3)] \cdot AsO(OH)_2(6)$; aus Arsensäure u. m-Toluidin; vierseitige Säulen aus W., F. 180°. — *1,4-Dimethyl-2,5-arsanilsäure*, $C_8H_{12}O_3NAs$ = $(CH_3)_2(1,4)C_6H_2[NH_2(2)] \cdot AsO(OH)_2(5)$; aus Arsensäure und p-Xylidin; aus W. sechsseitige Platten + 1 Mol. Krystallwasser, das langsam im Vakuum über P_2O_5, rasch beim Erhitzen im Vakuum auf 110° abgegeben wird; F. der wasserfreien Substanz 215°. — *1-Naphthylamin-4-arsinsäure*, $C_{10}H_{10}O_3NAs$ = $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot AsO(OH)_2$; aus Arsensäure und α-Naphthylamin; aus W. Prismen und Säulen, F. 175°. — *2-Chlor-1,4-arsanilsäure*, $C_6H_7O_3NClAs$ = $NH_2(1) \cdot C_6H_2Cl(2) \cdot AsO(OH)_2(4)$; aus Arsensäure u. o-Chloranilin; weiße Krystalle, F. 305°. — Die Acetylverbb. dieser Verbb. erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Na-Salze oder aus den freien Säuren mit Essigsäureanhydrid und wenig kons. H_2SO_4. Sie bilden weiße Krystallpulver, sind l. in kaustischen und kohlensauren Alkalien, unl. in verd. SS., nicht sehr ll. in sd. W. u. Methylalkohol, noch schwerer in A. u. den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; sie lassen sich aus h. W. umkrystallisieren, schmelzen beim Erhitzen auf höhere Tempp. nicht und zers. sich nach Dunkelfärbung meist plötzlich bei ziemlich hohen Tempp. — *1-Methyl-2,5-acetarsanilsäure*, $C_9H_{12}O_4NAs$ = $CH_3(1) \cdot C_6H_3[(NH \cdot CO \cdot CH_3)(2)] \cdot AsO(OH)_2(5)$; spröde Nadeln und

Digitized by Google

Säulen aus W.; bräunt sich von 260° ab u. zers. sich bei 306° unter Aufschäumen. — *1-Methyl-3,6-acetarsanilsäure*, $C_9H_{12}O_4NAs$; Prismen aus W.; färbt sich von 240° ab dunkel, ist bei 350° noch nicht völlig zers.; im W. leichter l. als die vorher beschriebene S. — *1,4-Dimethyl-2,5-acetarsanilsäure*, $C_{10}H_{14}O_4NAs$, aus W. Prismen u. Säulen; bräunt sich von 240° ab, zers. sich bei 278° unter Aufschäumen. — *o-Kresolarsinsäure*, $C_7H_9O_4As = CH_3(1)\cdot C_6H_3(OH)(2)\cdot AsO(OH)_2(5)$. B. durch Diazotieren von 1-methyl-2,5-arsanilsaurem Na in W. mit Natriumnitrit und H_2SO_4 und Zers. der Lsg. der Diazoverb. bei Ggw. von etwas Tierkohle mit Wasserdampf; ll. in h. W., A., Methylalkohol, Aceton, Eg., fixen und kohlensauren Alkalien; wl. in CS_2, Bzl. und Essigester, swl. in Ä., Chlf. u. Lg.; aus W. weiße Säulen u. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. F. 180° (wasserfrei 222°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1672. bis 1678. 23/5. [11/5.] Frankfurt a. M. Lab. von L. Cassella & Co. u. Chem. Abt. des Georg Speyer-Hauses.) Busch.

A. Bertheim, *Diazophenylarsinsäure und ihre Umwandlungsprodukte*. Die früher (Ehrlich u. Bertheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3297; C. **1907**. II. 898) dargestellte Diazophenylarsinsäure unterliegt in normaler Weise den typischen Diazospaltungen. Mit Hilfe derselben gelangt man einerseits zur Phenylarsinsäure selbst, andererseits zu p-substituierten Phenylarsinsäuren. Die im folgenden beschriebenen Arsinsäuren, die zum Teil schon bekannt, aber nur auf umständliche Weise erhältlich waren, können nach dem vorgedachten Verf. leicht und in beliebiger Menge bereitet werden.

p-Oxyphenylarsinsäure (*Phenolarsinsäure*), $HO\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$; B. durch Diazotieren von p-Aminophenylarsinsäure in W. + H_2SO_4 mit Nitrit in wss. Lsg. bei 0° unter kräftigem Turbinieren und Verkochen der filtrierten Diazolsg. bei ca. 70°; Ausbeute an Na-Salz, $C_6H_5NaAsO_4$, 70% und darüber; aus 2 Vol. A. + 1 Vol. W. umkrystallisiert, bildet es verfilzte, weiße Nädelchen, die in W. ll. sind mit neutraler Rk. und meist $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° abgegeben wird. Da die S. in W. ll. ist, gibt die wss. Lsg. des Na-Salzes mit Mineralsäure keinen Nd. Mit Bromwasser entsteht Tribromphenol; mit $FeCl_3$ tritt keine Färbung ein. — *p-Äthoxyphenylarsinsäure* (*Phenetylarsinsäure*), $C_8H_{11}O_4As = C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. B. durch Zufügung von Äthylnitrit unter Eiswasserkühlung zu der Lsg., die man erhält, wenn man p-Aminophenylarsinsäure mit absol. A. übergießt und mit gasförmiger HCl behandelt, und vorsichtiges Erhitzen nach $^1/_2$—1-stdg. Stehen. Ausbeute an roher S. ca. 65% der Theorie; bei Verwendung von 96%ig. A. sinkt sie sehr stark. Aus W., unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, weiße Prismen; sie ist identisch mit der von Michaelis (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 52 [1887] und Liebigs Ann. **320**. 299; C. **1902**. I. 920) dargestellten Phenetylarsinsäure. Im Gegensatz zu Michaelis, der den F. zu 209—210° angibt, beobachtete Vf., daß er infolge Anhydrisierung der S. je nach der Art des Erhitzens bedeutend variiert; beim Einbringen der Substanz in den ca. 175° h. Schmelzkolben und raschem Erhitzen schm. die S. nach vorherigem Erweichen bei 185° unter starkem Aufsieden und unmittelbar darauf folgendem Erstarren der Schmelze. Ein zweiter F. bei höherem Erhitzen bis auf 245° wurde nicht beobachtet.

Phenylarsinsäure, $C_6H_5\cdot AsO_3H_2$. Der Ersatz der Diazogruppe durch H unter B. dieser S. gelang nach dem Verf. von Mai (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 162; C. **1902**. I. 416), indem die Diazolsg. bei niedriger Temp. in eine Lsg. von techn. Natriumhypophosphit und HCl + W. eingetragen und dann weiter verarbeitet wurde (cf. Original). Ausbeute ca. 50% der Theorie. Das Prod. ist identisch mit der von La Coste und Michaelis (Liebigs Ann. **201**. 203 [1880]) erhaltenen S.; aus W. umkrystallisiert, schm. sie nach vorhergehendem Erweichen bei 158—162° unter Anhydrisierung. — *p-Chlorphenylarsinsäure*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$; p-Amino-

Digitized by Google

phenylarsinsäure, gel. in HCl (D. 1,12), wird bei 0° mit Nitritlsg. diazotiert, unter Abkühlen und Turbinieren Cu-Pulver zugefügt, bis keine N-Entw. mehr eintritt, die M. dann in W. gegossen, die Fl. durch Alkalizusatz neutralisiert, mit Kupferacetat versetzt u. das ausfallende Cu-Salz in das weiße Blättchen bildende **Ba-Salz**, $C_{13}H_{10}Cl_2As_2O_6Ba = \left[Cl \cdot C_6H_4AsO<\begin{matrix}OH\\O-\end{matrix}\right]_2Ba$, übergeführt. — *p-Carboxyphenylarsinsäure* (*Bensarsinsäure*), $COOH \cdot C_6H_4AsO_3H_2$; B. durch Diazotierung von p-Phenylarsinsäure, Eintragen der Diazolsg. in eine Cuprocyanürlsg. bei 70° und Verseifen der dabei entstandenen p-Cyanphenylarsinsäure. Ausbeute fast theoretisch; zur Reinigung wird die S. aus sd. W. und dann aus kons. HCl umkrystallisiert. Die Angabe von La Coste (Liebigs Ann. **208**. 5 ff. [1881]) bezüglich des Verhaltens der S. bestätigt Vf., nur schmolz das durch Kochen der S. mit HJ u. rotem Phosphor resultierende *Bensarsenjodür*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsJ_2$, konstant bei 172°, während jener 153° angibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1853—57. 13/6. [15/5.] Frankfurt a. M. Chem. Abtlg. des Georg-Speyer-Hauses.) Busch.

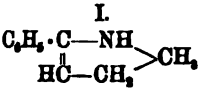
G. Bodman, *Über Isomorphie zwischen Salzen von Wismut und den seltenen Erden. m-Nitrobenzolsulfosaures Yttrium*, $(C_6H_4NO_2 \cdot SO_3)_3Y + 7H_2O$, und *m-nitrobenzolsulfosaures Wismut*, $(C_6H_4NO_2 \cdot SO_3)_3Bi + 7H_2O$, sind nach Flink vollkommen isomorph, monoklin mit dem Achsenverhältnis 1,8667 : 1 : 2,4925, $\beta = 93° 8'$ und nach Hamberg optisch-positiv. (Akademisk Afhandling. Upsala **1906**; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 106—7. 2/6. Ref. Böggild.) Etzold.

W. Suida, *Zur Kenntnis der Pikrate. Pikrinsäure und Anthranilsäure* verbinden sich beim Mischen der kons. wss. Lsgg. je nach den angewandten Mengen in 2 verschiedenen Verhältnissen. Verb. von 1 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. Anthranilsäure, gelblichbraune, lange Prismen. Verb. von 1 Mol. Pikrinsäure mit 2 Mol. Anthranilsäure, scheidet sich unter noch nicht eruierten Bedingungen einmal wasserfrei in roten, kurzen, zugespitzten Krystallen, das andere Mal in wasserhaltigen ($C_{20}H_{11}O_{11}N_5 + 1{,}5H_2O$), hellgelben, langen, sehr dünnen Nadeln ab. — Ebenso liefert Pikrinsäure mit 1 Mol. *p-Toluidin* eine Verb. in wenig farbkräftigen, bräunlichgelben Krystallen, mit 2 Mol. intensiv gelbe Krystalle. — Aus *Anilin* u. Pikrinsäure konnten unter gleichen Bedingungen nur die wenig farbkräftigen, gelblichbräunlichen Krystalle dargestellt werden. — Dagegen erhält man aus Pikrinsäure u. 1 Mol. *α-Naphthylamin* grüngelbe Nadeln, mit 2 Mol. *α*-Naphthylamin kupferrote Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1909—13. 13/6. [29/5.]) Höhn.

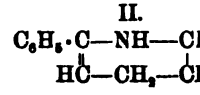
S. Gabriel, *Über δ-Aminoketonderivate*. Im Gegensatz zum *α*-Aminoaceto- u. *β*-Aminopropiophenon zeigt das *γ*-Aminobutyrophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wie Vf. vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1127; C. **1908**. I. 1891) mitteilte, eine ausgesprochene Tendenz, durch Wasserabspaltung in eine cyclische Base, das *α*-Phenylpyrrolin (I.) überzugehen; es wurde nun (vgl. auch das folgende Ref.) versucht, wie sich die beiden homologen Aminoketone, das *δ-Aminovalerophenon* und das *ε-Aminocaprophenon*, unter den gleichen Bedingungen verhalten. Hierbei zeigte es sich, daß erstgenannte Base ebenfalls sehr leicht in das hexacyclische 2-Phenyltetrahydropyridin (II.) zu verwandeln ist, während die B. des entsprechenden Siebenringes III. nicht erreicht wurde. — Der *γ-Phthaliminopropylmalonester*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, spaltet bei etwa ½-stdg. Kochen mit HJ Äthyljodid u. gleichzeitig etwas CO_2 ab, so daß ein öliges Gemisch von *Phthaliminopropylmalonsäure* u. *δ-Phthaliminovaleriansäure*, $C_6H_4O_2 : N \cdot [CH_2]_4 \cdot COOH$, resultiert, aus welchem man letztere S. in größerer Menge (Ausbeute 40%

Digitized by Google

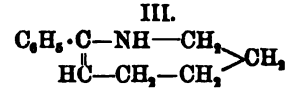
der Theorie) erhält, wenn man das Gemisch bis zum Aufhören der CO_2-Entw. im



I.



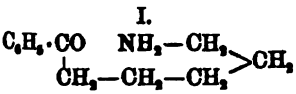
II.



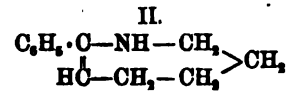
III.

Cumoldampf auf ca. 168° erhitzt. Stäbchen u. Rechtecke aus 100 Tln. W.; F. 117°. — Ag-Salz, $C_{12}H_{12}O_4NAg$. Nadeln. — Das mittels PCl_5 gewonnene *Chlorid*, $C_9H_4O_2:N\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot Cl$, krystallisierte aus PAe. in Blättchen vom F. 78—81° und lieferte mit Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ das *δ-Phthaliminovalerophenon*, $C_9H_4O_2:N\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. Stäbchen aus A.; F. 94—95°. — Als behufs Gewinnung des *δ-Aminovalerophenons* selbst die Phthalylverb. mit Eg. u. rauchender HCl 3 Stdn. im Xyloldampf (ca. 138°) erhitzt und dann die mit Alkali frei gemachte Base mit Wasserdampf übergetrieben wurde, resultierte ein in W. mit alkal. Rk. l. Öl, das ähnlich den Oxazolinen einen petersilienähnlichen Geruch aufwies und sich als *2-Phenyltetrahydropyridin* (II.) erwies. Bei starker Abkühlung erstarrt es zu bei ca. 18° wieder schm. Krystallen, die sich an der Luft allmählich gelb bis bräunlich färben und den $Kp._{751,5}$ 275°—277° zeigen. — Chlorhydrat, Nädelchen und Stäbchen aus rauchender HCl; F. 86—87°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Orangerote, sechsseitige Platten, die bei 191—192° aufschäumen, dann wieder erstarren, um bei 202° sich in eine rotbraune, klare Schmelze zu verwandeln. — Pikrat, $C_{11}H_{13}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Verästelte, gelbe Nadeln aus sehr verd. Lsg.; sintert von 160° ab u. schm. bei 181° zu einem blutroten Schaum. — Au-Salz, $C_{11}H_{13}N\cdot HAuCl_4$. Bei 110° sinternde und bei 118° zu einer trüben, rotbraunen Fl. schm. Krystalle. — Bei der Reduktion mit Sn + HCl, für welche man zweckmäßig direkt das bei der Phthalsäureabspaltung erhaltene rohe 2-Phenyltetrahydropyridinchlorhydrat verwendet, entsteht *2-Phenylpiperidin*, $C_5H_{10}N\cdot C_6H_5$, ein Öl, das sich durch Wasseraufnahme rasch in das feste *Hydrat* $C_{11}H_{15}N + H_2O$ verwandelt. Krystalle von piperidinähnlichem Geruch, die im Exsiccator zerfließen, bei 60—61° nach vorangehendem Sintern zu einer milchigen Fl. schm., bei höherem Erhitzen wasserfrei werden und dann unter 767 mm Druck bei 255—255,5° überdestillieren; in viel W. mit alkal. Rk. l. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä. F. 196—197°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Platten, die bei ca. 197° aufschäumen. — Au-Salz, $C_{11}H_{15}N\cdot HAuCl_4$. Gelbe Stäbchen; F. 159—160°. — Das Pikrat krystallisiert aus W. nur langsam in derben, kugeligen Krystallen, die bei 115—116° zu einer trüben, bei 116—117° zu einer klaren, gelben Fl. schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2010—14. 27/6. [6/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

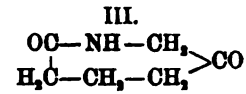
S. Gabriel und **J. Colman**, *Über ein ε-Aminoketon*. Aus den im voranstehenden Ref. angegebenen Gründen haben Vff. das ε-Aminoketon I. dargestellt u. versucht, es in den Siebenring II. zu verwandeln; die Wasserabspaltung trat jedoch nicht ein — sie war allerdings auch nicht allzu wahrscheinlich, nachdem GABRIEL u. MAASS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1269; C. **99**. I. 1285) gefunden hatten, daß die ε-Aminocapronsäure nur sehr wenig glatt in das analog konstituierte Lactam III., das Cyclohexanonisoxim von WALLACH, zu verwandeln ist, während δ-Amino-



I.



II.



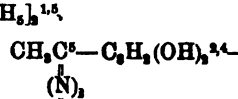
III.

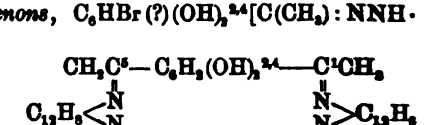
valeriansäure und γ-Aminobuttersäure fast quantitativ in Piperidon und Pyrrolidon übergehen. — Der *δ-Phthaliminobutylmalonester*, $C_9H_4O_2:N\cdot(CH_2)_4\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, spaltete beim Kochen mit HJ neben C_2H_5J auch CO_2, so daß ein halbfestes Ge-

Digitized by Google

misch von *δ-Phthaliminobutylmalonsäure* und *ε-Phthaliminocapronsäure*, $C_9H_4O_2$: $N{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}COOH$, erhalten wurde. Zur vollständigen Überführung in letztere Säure wurde es so lange im Cumoldampf (ca. 160°) erhitzt, als noch CO_2 entwich, worauf die Phthaliminocapronsäure aus viel sd. W. als bei 107—107,5° schm. Krystallpulver ausfiel. — Das mit PCl_5 dargestellte *Chlorid* der S. bildet bei etwa 60° fl. werdende Krystalle und liefert mit Benzol + $AlCl_3$ das *ε-Phthaliminocaprophenon*, $C_9H_4O_2$: $N{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$. Schief abgeschnittene Stäbchen oder Plättchen aus verd. A.; F. 90—91°. — Bei 3-stünd. Erhitzen mit Eg. + rauchender HCl — also unter denselben Bedingungen, unter welchen die analogen *γ-* und *δ*-Aminoketone direkt in die wasserärmeren Ringbasen übergehen — trat hier lediglich Abspaltung von Phthalsäure ein, und es resultierte das salzsaure *ε-Aminocaprophenon*, $C_6H_5{\cdot}CO{\cdot}(CH_2)_5{\cdot}NH_2,HCl$. Nädelchen aus A.; F. 153—154°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{17}ON)_2{\cdot}H_2PtCl_6$. Flache Plättchen; F. 213° unter Schäumen. — Die freie Base ist ein fettaminartig riechendes Öl; in viel W. mit alkal. Rk. l. und mit Wasserdampf flüchtig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2014—17. 27/6. [6/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Henry A. Torrey und **H. B. Kipper**, *Hydrazone aromatischer Oxyketone. Alkaliunlösliche Phenole II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 77; C. **1907**. I. 959.) Die weiteren Unterss. der Vff. über alkaliunlösliche Phenole erstrecken sich hauptsächlich auf Phenylhydrazone und ähnliche Derivate des *Resacetophenons* u. *Resodiacetophenons*. Von den untersuchten Verbb. erwiesen sich als in wässerigen Alkalien löslich: Das *Phenylhydrazon des Resacetophenons*, $C_6H_3[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1(OH)_2^{2,4}$, *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenons*, $C_6H_2[C(CH_3):NNHC_6H_5)^1(OH)_2^{2,4}(COCH_3)^5$, *Semicarbazon des Resacetophenons*, $C_6H_3[C(CH_3):NNH{\cdot}CONH_2]^1(OH)_2^{2,4}$, *Phenylhydrazon des Nitroresacetophenons*, $C_6H_2[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1{\cdot}(OH)_2^{2,4}(NO_2)$ (?), das *Monoazinderivat des Resodiacetophenons*, $(CH_3CO)^1(OH)_2^{2,4}C_6H_2{\cdot}C^5(CH_3):N{-}N:C^{5'}(CH_3){\cdot}C_6H_2(OH)_2^{2',4'}(COCH_3)^{1'}$, *Bisazinderivat des Resodiacetophenons* (I.). — In wässerigen Alkalien unlöslich sind: Das *Phenylhydrazon des Päonols*, $C_6H_3[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1(OH)^2(OCH_3)^4$, *Phenylhydrazon des Resacetophenon-4-monobenzoats*, $C_6H_3[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1(OH)^2(OCOC_6H_5)^4$, *Phenylhydrazon des Resacetophenon-4-monoacetats*, $C_6H_3[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1(OH)^2(OCOCH_3)^4$, *Phenylhydrazon des Resodiacetophenonmonoacetats*, $C_6H_2[C(CH_3):NNHC_6H_5]^1(OH)^2(OCOCH_3)^4{\cdot}(COCH_3)^5$, *Phenylhydrazon des Resodiacetophenonmonobenzoats*, $C_6H_2[C(CH_3):NNH{\cdot}C_6H_5]^1(OH)^2(OCOC_6H_5)^4(COCH_3)^5$, *Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenons*, $C_6H_2{\cdot}[C(CH_3):NNHC_6H_5]_2^{1,5}(OH)_2^{2,4}$, *Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenonmonomethyläthers*, $C_6H_2[C(CH_3):NNHC_6H_5]_2^{1,5}(OH)^2(OCH_3)^4$, *Bisphenylhydrazon des Dibenzoresorcins*, $C_6H_2[C(C_6H_5):NNHC_6H_5]_2^{1,5}(OH)_2^{2,4}$, *Bisphenylhydrazon des Dibenzohydrochinons*, $C_6H_2[C(C_6H_5):NNHC_6H_5]_2^{1,4}(OH)_2^{2,5}$, *Bis-p-bromphenylhydrazon des Resodiacetophenons*, $C_6H_2[C(CH_3):NNHC_6H_4Br]_2^{1,5}(OH)_2^{2,4}$, *Kondensationsprod. aus Benzidin* und *Resodiacetophenon* (II.), *Dianilidomonoazinderivat des Resodiacetophenons*, $C_6H_2{\cdot}(OH)_2^{2,4}[C(CH_3):NC_6H_5]^1{\cdot}C^5(CH_3):N_2:C^{5'}(CH_3){\cdot}C_6H_2(OH)_2^{2',4'}[C(CH_3):NC_6H_5]^{1'}$, *Bisphenylhydrazon des Monobromresodiacetophenons*, $C_6HBr(?)(OH)_2^{2,4}[C(CH_3):NNH{\cdot}C_6H_5]_2^{1,5}$.

I.


II.


Die Unlöslichkeit dieser Verbb. in wss. Alkalien hängt davon ab, daß erstens die freie OH-Gruppe sich in o-Stellung zu einer großen Seitenkette, wie $—C(CH_3):NNHC_6H_5$ befindet, und daß zweitens substituierende Gruppen im Kern, wie OCH_3, $OCOC_6H_5$ etc. vorhanden sind. Wenn die den Keton-O substituierende basische

Digitized by Google

Gruppe klein ist, wie beim Bisazin des Resodiacetophenons so ist die Verb. löslich. Durch die Einführung einer schwach negativen Gruppe, wie Br in den Kern wird die Löslichkeit in Alkali nicht beeinflußt, das Bisphenylhydrazon des Bromresodiacetophenons ist, wie die Br-freie Verb. unl. Die Alkaliunlöslichkeit dieser Verbb. läßt sich bisher nicht in erschöpfender Weise erklären. Die Annahme der B. eines inneren Salzes ist bei vielen der Verbb. ausgeschlossen, und auch für die Annahme einer abweichenden chinoiden Struktur (vgl. die frühere Mitteilung) haben sich keine Anhaltspunkte gewinnen lassen. Auffallend ist, daß alle diese in wässerigen Alkalien unl. Verbb. sich in alkoholischen Alkalien sehr leicht lösen und unverändert aus diesen Lagg. durch Mineralsäuren gefällt werden können.

Im Verlauf dieser Unterss. wurden einige Fälle sterischer Hinderung beobachtet, besonders bei der *Einw. von Phenylhydrazin auf Resodiacetophenondiacetat und -dibenzoat.* Wirken 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Resodiacetophenondiacetat ein, so entsteht nicht das Bisphenylhydrazon des Diacetats, sondern das Monophenylhydrazon des Monoacetats. Eine Acetylgruppe wird abgespalten und konnte als Acetylphenylhydrazin aus den Mutterlaugen isoliert werden. Läßt man mehr als 4 Mol. Phenylhydrazin auf das Diacetat einwirken, so werden beide Acetylgruppen abspalten, und es entsteht *Resodiacetophenonbisphenylhydrazon.* Genau entsprechend verläuft die Einw. beim Dibenzoat. Die frühere Angabe (l. c.), daß bei *Einw. von Phenylhydrazin auf Resacetophenondibenzoat* das Phenylhydrazon des Dibenzoats (F. 183°) gebildet werde, ist irrtümlich. Die entstandene Verb. ist das *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonobenzoats.* Beim *Benzoylieren von Resacetophenonphenylhydrazon* nach SCHOTTEN-BAUMANN wird auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. C_6H_5COCl nur eine Benzoylgruppe eingeführt. Die der großen Seitenkette benachbarte OH-Gruppe ist vor der Einw. des Reagens geschützt. Bei der *Einw. von Phenylhydrazin auf Resodiacetophenondimethyläther* in A. konnte überhaupt kein Hydrazon erhalten werden.

Am Schluß ihrer Abhandlung beschreiben Vff. die *Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf Resorcin- und Hydrochinondiacetat* bei Ggw. kondensierender Agenzien, wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$. In keinem Falle gelang es, die Nitrobenzoylgruppe direkt in den Kern einzuführen, immer wurden eine oder beide Acetylgruppen durch die Nitrobenzoylgruppe ersetzt. Dieser Ersatz wird wenigstens zum Teil durch die größere Flüchtigkeit des Acetylchlorids gegenüber der des Nitrobenzoylchlorids bedingt. Ähnliche Umsetzungen sind schon wiederholt beobachtet worden.

Experimentelles. (Konstitutionsformel siehe im theoretischen Teil.) *4-Monomethyläther des Resacetophenonphenylhydrazons,* $C_{15}H_{16}O_2N_2$. B. aus Resacetophenonphenylhydrazon bei 8-stünd. Schütteln mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. F. 106°, unl. in NH_3 und wss. Alkalien. Ist identisch mit dem Phenylhydrazon des Päonols (das zum Vergleich dargestellt wurde) und enthält deshalb die CH_3O-Gruppe in p-Stellung zur Seitenkette. — *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonobenzoats,* $C_{21}H_{18}O_2N_2$, entsteht aus dem Phenylhydrazon des Resacetophenons bei 7-tägigem Stehen mit 2 Mol. Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur. F. 181—182°, l. in Bzl., Eg., unl. in k. wss. Alkalien, wird aber beim Erwärmen verseift. Die Verb. ist identisch mit der früher (l. c.) durch Einw. von Phenylhydrazin auf Resacetophenondibenzoat erhaltenen u. irrtümlich als Phenylhydrazon des Dibenzoats beschriebenen Verb. Ihre Verbrennung bereitete große Schwierigkeiten, die nur dadurch beseitigt werden konnten, daß die Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt, das Rohr vor Beginn der Verbrennung mit einer an N reichen, an O armen Atmosphäre gefüllt und sehr langsam verbrannt wurde. — *Phenylhydrazon des Resacetophenonmonoacetats,* $C_{16}H_{16}O_2N_2$. B. Resacetophenonmonoacetat wird in h. verd., etwas Essigsäure enthaltendem A. mit etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin behandelt, F. 127—128°, l. in A., wl. in Ä., Chlf., unl. in

Digitized by Google

Bzl., löst sich in wss. Alkalien, wahrscheinlich unter Verseifung des Acetylradikals. Entsprechend wurde *Mononitroresacetophenonphenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$, dargestellt. Dunkelrote Krystalle (aus A. + Essigsäure), F. 232—234°, etwas l. in Bzl. mit bräunlicher, in h. A., Chlf., Eg. mit rötlicher Farbe, l. in wss. Alkalien. — *Resacetophenonsemicarbazon*, $C_9H_{11}O_3N_3$, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 214—220°, l. in A., Ä., h. Bzl., Chlf., l. in NH_3 und wss. Alkalien.

2,4-Dioxy-1,5-diacetophenonbisphenylhydrazon (*Resodiacetophenonbisphenylhydrazon* (vgl. l. c.). Es hat sich herausgestellt, daß auch bei Anwendung von viel überschüssigem Phenylhydrazin neben dem Bisphenylhydrazon wechselnde Mengen des Monophenylhydrazons gebildet werden, u. daß solche Gemische bei 230° schm. Durch wss. NaOH wird dem Gemisch nur das Monophenylhydrazon entzogen, und das zurückbleibende Bisphenylhydrazon schm. dann bei 291° (aus Oxalsäureester, Anilin, Aceton oder A.). Das *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenons* (*2,4-Dioxy-1,5-diacetophenonmonophenylhydrazon*), $C_{16}H_{16}O_3N_2$, erhält man, wenn man etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin auf Resodiacetophenon einwirken läßt, das Hydrazon in 10%ig. NaOH löst und mit HCl fällt. Hellgelbe Nadeln (aus Brombenzol), gelbe, tetragonale Platten (aus Aceton), F. 233°, l. in NH_3 und wss. Alkalien mit gelber Farbe, l. in Essigsäure, wl. in A, Chlf., Bzl., ll. in h. Aceton, Essigester. — *Bisphenylhydrazon des Resodiacetophenonmonomethyläthers*, $C_{23}H_{24}O_2N_4$, entsteht aus dem Äther bei kurzem Erwärmen mit etwas mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin in A. Lange, durchscheinende Nadeln (aus Bzl.), F. 245—246° (unter Zers.), unl. in wss. Alkalien. Auf Resodiacetophenondimethyläther wirkt Phenylhydrazin nicht ein. — *Resodiacetophenondiacetat* (*1,5-Diacetophenon-2,4-diacetat*), $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_6(COCH_3)_2^{1,5}(OCOCH_3)_2^{2,4}$. B. Eine Lsg. von 5 g Resodiacetophenon in 30 g Essigsäureanhydrid kocht man 2 Stdn. lang unter Rückfluß. Farblose Nadeln (aus A.), hexagonale Platten (aus Bzl.), F. 120°, ll. in Chlf., h. A., Bzl. — *Resodiacetophenondibenzoat* (*1,5-Diacetophenondibenzoat*), $C_{24}H_{18}O_6 = C_6H_2(COCH_3)_2^{1,5}(OCOC_6H_5)_2^{2,4}$. B. 5 g Resodiacetophenon löst man in 30 g warmem Pyridin, kühlt mit Eiswasser und fügt unter beständigem Schütteln etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid in kleinen Mengen hinzu. F. 118—119° (aus A.), l. in Bzl., A., Chlf., Eg. Wird durch Kochen mit 10%ig. NaOH leicht verseift. — *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenonmonoacetats* (s. o.), $C_{18}H_{18}O_4N_2$, durchscheinende Platten (aus Benzol), weiße Nadeln (aus A.), F. 191—192°, ll. in h. Bzl., h. A., wl. in der Kälte, l. in Eg., l. in k. wss. NaOH, beim Erwärmen mit NaOH wird es zum Resodiacetophenonmonophenylhydrazon (F. 233°) verseift. — *Monophenylhydrazon des Resodiacetophenonmonobenzoats*, $C_{23}H_{20}O_4N_2$, farblose Prismen (aus A.), F. 214—215°, l. in h. A., Bzl., Chlf., unl. in NH_3 u. wss. Alkalien. Beim Erwärmen mit Alkali tritt leicht Verseifung ein. — *Resodiacetophenonbis-p-bromphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}O_2N_4Br_2$, entsteht aus Resodiacetophenon und 2 Mol. p-Bromphenylhydrazin beim Kochen in A., hellgelbe Nadeln (aus Aceton), F. 270—271° unter Zers., ll. in h. Nitrobzl., Anilin, Brombzl., unl. in A., Bzl., Chlf., Lg., Amylalkohol, wl. in h. Eg., Essigester, unl. in NH_3 und wss. Alkalien.

Kondensationsprod. aus Resodiacetophenon u. Benzidin, $C_{44}H_{36}O_4N_4$ (II.). B. Eine alkoh. Lsg. von Resodiacetophenon versetzt man mit einer h. alkoh. Lsg. von 2 Mol. Benzidin u. kocht ca. 1 Stde. lang unter Rückfluß. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, die noch heiß abfiltriert werden. F. oberhalb 300° (aus Anilin), unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. in h. Anilin, Brombzl., Nitrobzl. Wird durch NH_3 nicht zers., langsam wird es durch h. Essigsäure und beim Kochen mit 10%ig. NaOH zers., HCl verseift schnell. Aus der alkoh. Mutterlauge des Kondensationsprod. scheiden sich beim Abkühlen gut ausgebildete gelbe Nadeln aus, die ein *Additionsprod. aus 1 Mol. Benzidin u. 4 Mol. Resodiacetophenon*, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 4C_{10}H_{10}O_4$, darstellen. Sie schm. langsam bei 182—185° unter Zers. u. werden beim

Digitized by Google

Stehen mit wss. NH_3 oder Eg. sers. Bei mehrstünd. Kochen der alkoh. Lsg. entsteht als gelber Nd. das hochschm. Kondensationsprod. — *Monoazinderivat des Resodiacetophenons*, $C_{20}H_{20}O_6N_2$. B. Eine Lsg. von Resodiacetophenon in wss. A. (1 : 1) versetzt man mit bedeutend mehr als 2 Mol. Hydrazinchlorid und der dem Chlorid äquivalenten Menge Natriumacetat und kocht am Rückflußkühler. Der sich ausscheidende dicke gelbe Nd. wird mit W. und A. gewaschen und durch Fällen der alkal. Lsg. mit HCl gereinigt. Schm. nicht unterhalb 300°, unl. in niedrig sd. organ. Lösungsmitteln, l. in h. Nitrobz., Anilin, l. in wss. NaOH. Beim Erhitzen auf 240—260° färbt es sich hellrot, wird aber beim Erkalten wieder gelb. Läßt man Hydrazin auf Resodiacetophenon bei Gegenwart von NaOH (an Stelle von Natriumacetat) einwirken, so wird das *Bisazinderivat des Resodiacetophenons*, $C_{20}H_{20}O_4N_4$ (I.), gebildet. Es wird aus der alkal. Lsg. durch HCl ausgefällt. Gleicht dem Monoazinderivat in seinen Eigenschaften. Beim Erhitzen auf 150° beginnt die rote Modifikation aufzutreten, die bedeutend dunkler im Ton ist, als die des Monoazinderivats. Erhitzt man das Monoazinderivat mit Anilin, so findet eine weitere Kondensation mit den beiden freien CO-Gruppen statt, und es entsteht ein *Dianilinomonoazinderivat des Resodiacetophenons*, $C_{32}H_{30}O_4N_4$, das in wss. Alkalien unl. ist. — Bei der *Einw. von Brom auf Resodiacetophenon* ist es schwierig, reine Prodd. zu erhalten. Ein *Monobromresodiacetophenon*, $C_{10}H_9O_4Br$, das wahrscheinlich das Br im Ring enthält, entsteht, wenn äquimolekulare Mengen Resodiacetophenon u. Br bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben, bis die HBr-Entw. aufhört (6 bis 8 Stdn.). Weißes, krystallinisches Prod., das auch nach häufigem Umkrystallisieren (aus Chlf. + A.) unscharf, bei 197—202°, schm. Bei Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf eine alkoh. Lsg. dieses Monobromderivats entsteht *Bromresodiacetophenonbisphenylhydrason*, $C_{32}H_{31}O_2N_4Br$, hellgelbe Krystalle (aus Chlf.), F. 215 bis 220°, wl. in h. Bzl., fast unl. in A., Ä., unl. in k. 10%ig. NaOH, beim Erwärmen wird Phenylhydrazin abgespalten.

Hydrochinonmonoacetatmono-m-nitrobenzoat, $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_4(OCOCH_3)^1(OCO \cdot C_6H_4NO_2)^4$, entsteht, wenn 2 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid bei 130—140° auf 1 Mol. Hydrochinondiacetat bei Ggw. von wasserfreiem $AlCl_3$ einwirken. F. 113° (aus A.), ll. in h. A., Bzl., unl. in k. wss. Alkalien, sll. beim Erwärmen. Der in A. unl. Anteil des Reaktionsprod. besteht aus *Hydrochinondi-m-nitrobenzoat*, $C_{20}H_{12}O_8N_2 = C_6H_4(OCOC_6H_4NO_2)_2^{1,4}$, weiße Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid), F. 268°, unl. in den meisten der gebräuchlichen organ. Lösungsmittel, l. in Essigsäureanhydrid, ll. in h. Nitrobenzol, l. in Oxalsäurediäthylester. Durch alkoh. KOH wird es langsam verseift. Wurde auch aus Hydrochinon durch Kondensation mit 2 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid oder freier m-Nitrobenzoesäure bei Ggw. von $POCl_3$ erhalten. Nach entsprechenden Methoden erhält man *Resorcindi-m-nitrobenzoat*, $C_{20}H_{12}O_8N_2 = C_6H_4(OCOC_6H_4NO_2)_2^{1,3}$, F. 172° (aus Nitrobenzol). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem entsprechenden Hydrochinonderivat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 836—61. Mai. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Henry A. Torrey und **C. M. Brewster**, *Die Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Resacetophenon*. TORREY und KIPPER (vgl. das vorst. Ref.) haben darauf hingewiesen, daß bei Einw. von Nitrobenzoylchlorid auf Resorcindiacetat und Hydrochinondiacetat die Acetylgruppen durch Benzoylgruppen ersetzt werden. Noch bemerkenswerter ist die von den Vff. ermittelte Tatsache, daß auch die an den Kern gebundene Acetylgruppe abgespalten wird, wenn man 2 Mol. *Resacetophenon* mit 1 Mol. *Phthalsäureanhydrid* bei Ggw. eines wasserentziehenden Mittels, wie $ZnCl_2$, H_2SO_4, H_3PO_4, erhitzt. Dabei bildet sich *Fluorescein*, das durch Überführung in das Diacetat, Dichlorid und Eosin identifiziert wurde. Die bei der Rk. sich abspaltende Essigsäure konnte durch den Geruch, die $FeCl_3$- und Essigester-

Digitized by Google

probe nachgewiesen werden. Daß die B. des Fluoresceins nicht auf der intermediären B. von Resorcin beruht, scheint daraus hervorzugehen, daß beim Erhitzen von Resacetophenon mit kons. H_2SO_4 der Geruch nach Essigsäure nicht auftritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 862—63. Mai.) ALEXANDER.

Eug. Grandmougin und **Julien Guisan**, *Notiz über einige Azoderivate der Salicylsäure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3450; C. **1907**. II. 1505.) Unters. einer Reihe von Azofarbstoffen mit Salicylsäure als Komponente. — *p-Nitrobenzolazosalicylsäure*, F. 256°; die Konstitution folgt aus der B. von Aminosalicylsäure und p-Phenylendiamin bei der Reduktion mit Na-Hydrosulfit in h. wss. Lsg. Das Na-Salz ist als *Alizaringelb R*, *Xanthochromin* u. *Terra-Cotta R* (GEIGY) im Handel. — Ähnliche Eigenschaften hat die *p-Nitrobenzolazo-m-kresotinsäure*, die etwas rötere Nuancen färbt. — *o-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot CO_2H$; braungelbe Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 191°. Die *Acetylverb.* bildet hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 145°. — *m-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{12}O_5N_2$, gelbe Krystalle (aus A. oder Eg.), F. 208°. *Acetylverb.*, F. 155°. — *p-Toluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{12}O_5N_2$, braungelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 214°. Das Na-Salz ist das *Flavasol* des Handels. *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}O_6N_2$, hellgelbe Krystalle, F. 159,5°. — *m-Nitrotoluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3(NO_2)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, aus diazotiertem m-Nitro-p-toluidin und Salicylsäure in alkal. Lsg.; gelbe Nadeln (aus A.), F. 242°. *Acetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_6N_3$, große, gelbe Krystalle, F. 171°. — *o-Nitrotoluolazosalicylsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N_3$, aus o-Nitro-p-toluidin; braune Nadeln, F. 210°; entsteht auch durch Nitrierung der p-Toluolazosalicylsäure mit kons. H_2SO_4 und Salpeter. Im Handel als *Persisch Gelb* (GEIGY). Durch Reduktion mit Hydrosulfit entsteht ein Triazolderivat. *Acetylverb.*, braungelbe Nadeln, F. 180°. — *p-Acetaminobenzolazosalicylsäure*, $C_{16}H_{13}O_4N_3 = CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, mit Acetyl-p-phenylendiamin dargestellt; bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver (aus Eg.), F. 245° unter Zers. *Diacetylverb.*, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 200° unter Zers. — Durch Verseifung mit kons. H_2SO_4 erhält man *p-Aminobenzolazosalicylsäure*, $C_{13}H_{11}O_3N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$; graustichiges, krystallinisches Pulver (aus Eg.), F. 230° unter Zers. Gibt mit Phosgen das *Diaminodiphenylharnstoffderivat* $[HO_2C(OH)C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$, dessen Na-Salz das *Gelb für Baumwolle* (B. A. & S. F.) darstellt. Die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist orange; beim Verdünnen scheidet sich der Farbstoff in violetten Flocken aus.

p-Oxybenzolazosalicylsäure, $C_{13}H_{10}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, entsteht aus p-Aminobenzolazosalicylsäure durch Diazotieren u. Umkochen, aus diazotiertem p-Aminophenol und Salicylsäure, ferner aus diazotierter Aminosalicylsäure u. Phenol; braune Nadeln (aus verd. A.), F. 236°; die orange Lsg. in kons. H_2SO_4 wird beim Verdünnen rot. — *p-Äthoxybenzolazosalicylsäure*, $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, aus diazotiertem Phenetidin und Salicylsäure; grünliches, krystallinisches Pulver (aus A.), F. 208°. Im Handel als *jaune azoalisarine 6 G* (DURAND & HUGUENIN), *Alizaringelb 5 G* (Farbwerke Höchst) u. *Tartrachromin G G* (Baseler Chem. Fabrik). *Acetylverb.*, gelbe Krystalle (aus A.), F. 158,5°. — Im Azoalizaringelb 6 G findet sich neben Äthoxybenzolazosalicylsäure wahrscheinlich noch m-Nitrobenzolazosalicylsäure. — *Benzol-m-carbonsäureazosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, mit m-Aminobenzoesäure dargestellt; krystallisiert schlecht, F. gegen 280° unter CO_2-Entw. Als *Diamantgelb G* im Handel. — *Benzol-o-carbonsäureazosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$ (*Diamantgelb R*), aus Anthranilsäure; gelbe Krystalle (aus A.), F. 219° unter Sublimation. — *Benzol-m-sulfosäureazosalicylsäure*, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH)CO_2H$, aus Metanilsäure; das luftrockene Produkt hat die Zus. $Na \cdot C_{13}H_9O_6N_2S + 3H_2O$; Nadeln (aus sd. W.). — *Mono-Na-Salz der Naphthalinsulfonsäureazosalicylsäure*, $Na \cdot C_{17}H_{12}O_6N_2S = NaO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(OH) \cdot$

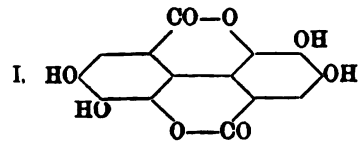
Digitized by Google

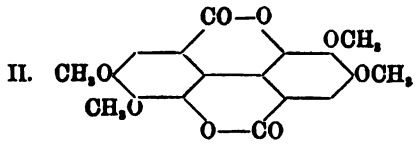
CO_2H, aus dem Kupplungsprod. Naphthionsäure + Salicylsäure mit HCl; Blättchen mit $4^1/_2 H_2O$ (aus W.), gelb l. in konz. H_2SO_4.

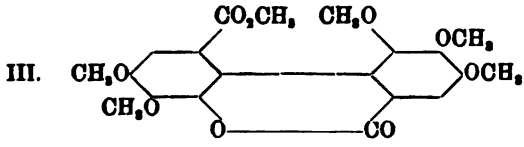
Disazoderivate der Salicylsäure. *Disbenzolazosalicylsäure* vgl. l. c. — *Säureanthracenbraun* (CASSELLA) ist wahrscheinlich ein Disazoderivat der Salicylsäure. — Die Einw. von diazotiertem Nitroanilin auf Beizengelb (diazot. 2-Naphthylamin-7-sulfosäure + Salicylsäure) verläuft nicht glatt; neben der erwarteten Disazoverb. entstehen Trisazoderivate und Phenoldisazoverbb. — Auf Benzolazosalicylsäure wirkt diazotiertes p-Nitroanilin unter Verdrängung des $C_6H_5 \cdot N_2$-Restes ein.

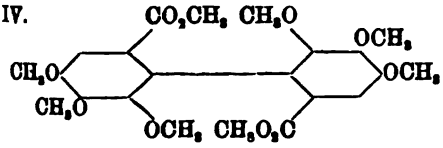
Färberisches Verhalten der Verbb. Die Nuancen wechseln zwischen grünlichem Gelb u. Braunorange. Die p-Derivate sind mehr orange, die m-Derivate am grünstichigsten, die o Derivate halten die Mitte. Das grünlichste Gelb liefert die p-Äthoxybenzolazosalicylsäure, das tiefste Orange die p-Nitrobenzolazosalicylsäure. N_2, NH_2 u. OH vertiefen die Nuance, NH_2 u. SO_3H haben wenig Einfluß; NO_2 macht die Färbungen intensiver u. lebhafter. — Im Original finden sich noch ausführliche Angaben über die Echtheitsverhältnisse der Prodd. (Revue gén. d. Matières colorantes **12**. 129—37. Juni. Sep. vom Vf.) HÖHN.

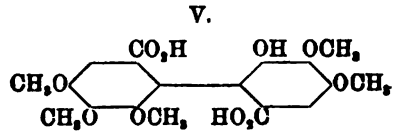
J. Herzig und **Julius Pollak**, *Zur Konstitution der Ellagsäure.* (III. Mitteilung über Lactonfarbstoffe.) (Vgl. LIEBIGS Ann. **351**. 24; C. **1907**. I. 1428.) Die Vff. erbringen den Beweis für die von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 212; C. **1903**. I. 456) aufgestellte Strukturformel I. der *Ellagsäure*. Durch Aufspaltung der Lactonbindungen in der Tetramethylellagsäure (II.) konnte sowohl der Monoätherester III. wie der Diätherester IV. hergestellt werden. Beide Ätherester ließen sich durch Verseifen in die entsprechenden Äthersäuren überführen, u. auch die Umwandlung in Ellagsäure durch Entmethylieren konnte exakt nachgewiesen werden. — In den Verbb. II., III. u. IV. entsteht sich bei der *Zeiselschen Methoxyl-*











bestimmung eine CH_3O-Gruppe vollkommen der Rk.; richtige Zahlen werden erhalten (vgl. GOLDSCHMIDT, Monatshefte f. Chemie **26**. 1139; C. **1905**. II. 1589), wenn man nach der normalen Ausführung der Best. 2—3 ccm konz. HJ (D. 1,96) zufügt, neue Silberlsg. vorlegt, einige Stdn. kocht u. diese Prozedur so oft wiederholt, bis eine rein negative Best. resultiert.

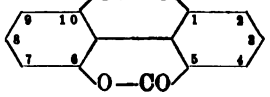
Experimenteller Teil. I. Tetramethylellagsäure und ihre Derivate. Zur Darst. von *Tetramethylellagsäure*, $C_{14}H_2O_4(OCH_3)_4$ = II, überschichtet man Ellagsäure (aus Dividivi) mit überschüssiger, äth. Diazomethanlsg., läßt 3 Tage

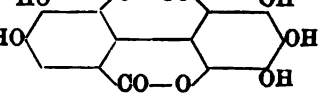
Digitized by Google

stehen u. kocht zur Reinigung mit A. — Durch 16-stünd. Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und einem 50%ig. Überschuß der berechneten CH_3J auf dem Wasserbade entsteht hauptsächlich *Diphenyl-1,2,3,6,7,8-methoxy-5,10-carbonsäure-methylester* (IV.), daneben etwas *Lacton der Diphenyl-2,3,6,7,8-methoxycarboxymethyl-1-oxy-10-säure* (III.), die durch A. trennbar sind. — Ätherester IV., $C_{32}H_{26}O_{10}$, ist gut l. in A., existiert in einer grobkrystallinischen Modifikation vom F. 109—111° (durch rasches Abkühlen von konz., alkoh. Lsgg.) und einer aus feinen, weißen Nadeln bestehenden vom F. 90—95° (aus sehr verd. Lsg.). $Kp._{0,56}$ = 230° unter teilweiser Zers. — Durch ½ stünd. Kochen mit der halben Gewichtsmenge alkoh. KOH entsteht die *Diphenyl-1,2,3,6,7,8-methoxy-5,10-carbonsäure*, $C_{30}H_{22}O_{10}$ = $C_{12}H_6(OCH_3)_6(CO_2H)_2$; weiß, krystallinisch, F. 240° (aus A.); swl. in Ä. Mit Diazomethan entsteht Ätherester IV. zurück, durch Entmethylierung Ellagsäure. — Ätherester III., $C_{30}H_{20}O_9$, swl. in A., F. 187—189°. — Bei 1-stünd. Kochen mit dem gleichen Gewicht alkoh. KOH entsteht durch Verseifung und gleichzeitige Aufspaltung der Lactonbindung, die beim Ansäuern nicht regeneriert wird, die *Diphenyl-2,3,6,7,8-methoxy-1-oxy-5,10-carbonsäure*, $C_{12}H_2(OCH_3)_5(OH)(CO_2H)_2$ = V.; weiß, krystallinisch, F. 200—203° unter Schäumen (aus A.), swl. in Ä. Gibt mit überschüssigem Diazomethan Ätherester IV.

II. Über künstliche Darstellung der Ellagsäure, von **Marianne von Bronneck**. (Vgl. Ernst, Zwenger, Liebigs Ann. **159**. 32.) Zur Darst. der Ellagsäure löst man 10 g Gallussäureäthylester in 25 ccm konz. NH_3 und 175 ccm W. u. leitet 2 Tage Luft durch. Ebenso liefert Gallussäuremethylester, sowie *Tannin* unter den gleichen Bedingungen Ellagsäure, während dies bei Gallussäure nicht der Fall ist. Anscheinend wird durch die Anwesenheit der CO_2H-Gruppe die Oxydation in ammoniakalischer Lsg. derart modifiziert, daß es nicht zur B. von Diphenylderivaten kommt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 263—80. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) Höhn.

J. Herzig und **R. Tscherne**, *Über Resoflavin und sein Analogon aus Gallussäure*. (IV. Mitteilung über Lactonfarbstoffe.) Analog dem entsprechenden Ellagsäurederivat (vgl. vorstehendes Ref.) gibt die aus Trimethylresoflavin mit KOH und CH_3J entstehende Verb. $C_{14}H_2O_2(OCH_3)_7$ (Liebigs Ann. **351**. 24; C. **1907**. I. 1428) mit verd. KOH die Säure $C_{13}H_3O(OCH_3)_6CO_2H$, mit stärkerer Lauge die Säure $C_{12}H_2(OCH_3)_6(CO_2H)_2$. Aus dieser Rk. und der B. von Fluoren bei der Zinkstaubdest. des Resoflavins folgt, daß letsteres ein Derivat des *Diphenyldimethylolids* (I.)

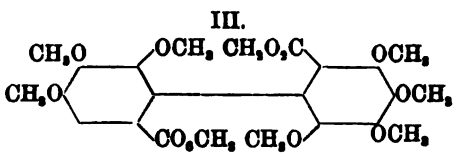
I. 

II. 

ist und aus 2 Mol. symm. Dioxybenzoesäure nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O_4 + O_2 = C_{14}H_6O_7 + 3H_2O$$

unter Diphenyl- und Lactonbindung und Eintritt einer neuen OH-Gruppe entsteht. Die 2 OH-Gruppen aus der Dioxybenzoesäure stehen in 3 u. 8; die 3. OH-Gruppe kann in 2 oder 4 eingetreten sein. — Das dem Resoflavin entsprechende Prod. aus Gallussäure (II.) entsteht ebenfalls durch Ausbildung von Diphenyl- und Lactonbildung und Substitution eines H durch OH. Aus dem Methylderivat,

III. 

Digitized by Google

$C_{14}HO_4(OCH_3)_5$, wurde der Ätherester III., aus diesem die freie Dicarbosäure erhalten.

Experimenteller Teil. I. Über Resoflavin, von **S. Epstein**. Durch 3—4-stdg. Kochen des Äthersters, $C_{14}H_2O_2(OCH_3)_7$, mit der 4-fachen Menge KOH in wss.-alkoh. Lsg. entsteht die *Diphenylpentamethoxydicarbonsäure*, $C_{12}H_2(OCH_3)_5 \cdot (CO_2H)_2$; weiße, kreidige Nadeln (aus A.), F. 247—249° unter Bräunung und Gasentw. Diazomethan führt die S. wieder in den Ätherester über. — Die Verseifung des letzteren mit 1,5 Mol. wss.-alkoh. $^1/_{10}$-n. KOH auf dem Wasserbad ergibt die früher (l. c.) beschriebene *Säure* $C_{12}H_2O(OCH_3)_5(CO_2H)$. — Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von Resoflavin mit der 15-fachen Menge Zinkstaub im H-Strom auf Dunkelrotglut erhält man *Fluoren*. — Die Darst. von *Methylresoflavin* aus Resoflavin mittels Diazomethan ist mühsam u. kostspielig, doch lassen sich die Verbb. dieser Klasse vollkommen nur mit Diazomethan methylieren. Verss. mit KOH und Dimethylsulfat ergaben negative Resultate. Ein großer Überschuß von KOH und Dimethylsulfat führt indessen Resoflavin direkt in den Ätherester, $C_{12}H_2(OCH_3)_5(CO_2CH_3)_2$, über.

II. Über das Oxydationsprodukt der Gallussäure mit Persulfat (Flavellagsäure), von **Marianne v. Bronneck**. Das *Methylderivat der Flavellagsäure*, $C_{14}HO_4(OCH_3)_5$ (F. 245° aus Eg.) zeigt bei der Methoxylbest. die im vorstehenden Ref. erwähnten Schwierigkeiten. Auch die Aufspaltung mit KOH und CH_3J ist schwierig. Man kocht 20 g Substanz $1^1/_2$ Tage mit 80 g KOH u. 200 g CH_3J in A. und wiederholt die Prozedur bei dem nicht völlig methylierten, öligen Anteil. Der entstehende *Ätherester*, $C_{12}H(OCH_3)_7(CO_2CH_3)_2$ (III.), bildet Krystalle (aus A.), F. 83—87°. Er ist aus dem Methylderivat auch mit KOH und Dimethylsulfat erhältlich. Nebenbei entsteht eine geringe Menge eines wl., hochschm. Körpers, der wahrscheinlich den hochschm. Ätherester der Ellagsäure entspricht. — Die Verseifung durch 7-stdg. Kochen von 3 g Ätherester in 25 ccm A. mit 30 g KOH in 200 ccm W. führt zur *Säure* $C_{12}H(OCH_3)_7(CO_2H)_2$; F. 163—167° (aus Bzl.-PAe. oder bei 100° getrocknet). Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verd. A.), F. 95 bis 100° unter Schäumen; ll. in Bzl. und verd. A., unl. in PAe. Gibt mit Diazomethan wieder den Ätherester III. (Monatshefte f. Chemie **29**. 281—94. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. **Herzig**, *Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe*. Vf. weist auf die immer häufiger vorkommenden Fälle von Alkyloxyverbb. hin, die sich nur schwierig mit sd. HJ zersetzen lassen (vgl. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie **26**. 1139; C. **1905**. II. 1589, und die vorstehenden Reff.). Er hat gemeinschaftlich mit **R. Kohn** gefunden, daß *Penta-* und *Tetrabrompentamethylphloroglucid* selbst nach 3-stdg. Kochen nicht viel mehr als die Hälfte der geforderten Menge CH_3J abspalten. Der von GOLDSCHMIEDT bei der Tetramethylellagsäure eingeschlagene Weg — Wiederholung des Vers. mit verstärkter HJ und frischer Ag-Lsg. so lange, bis beim Verdünnen mit W. keine Trübung mehr auftritt — muß infolge dieser Ausnahmefälle zur allgemeinen Regel werden. — Ferner mahnt ein Vergleich des Verhaltens von Methyldiphenylamin (GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie **27**. 849; C. **1906**. II. 1832), mit dem der Methylellagsäurederivate u. der methylierten Bromphloroglucide bezüglich der Unterscheidung von OCH_3 u. : NCH_3 in zweifelhaften Fällen zur Vorsicht. Man kann bei N-haltigen Verbb. nur dann sicher auf die Anwesenheit von -OCH_3- im Gegensatz zu : NCH_3 schließen, wenn bei normalem Verlauf der Rk. nach ZEISEL sehr bald nach Beginn des Siedens Trübung der Silberlsg. eintritt, die Lsg. sich in kurzer Zeit klärt, und außerdem innerhalb dieses Intervalls fast die ganze theoretische Menge CH_3J abgespalten wird. (Monatshefte f. Chemie **29**. 295—97. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Digitized by Google

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden.* Um bei dem Aufbau komplizierter Polypeptide bei Kombinationen der Oxyaminosäuren (Tyrosin) den schädlichen Einfluß des Hydroxyls vorübergehend zu beseitigen, führte der Vf. die Carbomethoxylgruppe ein, die sich jederzeit leicht durch Verseifung entfernen läßt. So entsteht aus Chloracetyl-l-tyrosin in alkal. Lsg. mit Chlorkohlensäuremethylester fast quantitativ Chloracetylcarbomethoxy-l-tyrosin, $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OCO_2CH_3)CO_2H$; dieses geht mit Acetylchlorid u. PCl_5 leicht in das Säurechlorid über, aus welchem mit Glykokollester in äth. Lsg. Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycyläthylester, $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OCO_2CH_3)CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$, entsteht. Schon durch Schütteln mit k. verd. Alkali wird dieser total verseift zu Chloracetyltyrosylglycin, $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)CO \cdot NHCH_2CO_2H$, aus welchem durch Amidierung Glycyltyrosylglycin, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CH_2C_6H_4OH)CO \cdot NHCH_2CO_2H$, entsteht. — Diese Methode dürfte sich auch zur Darst. bisher unzugänglicher Polypeptide des Tyrosins und wohl auch des Serins anwenden lassen. Die Synthese ist mit einer starken Racemisierung der Tyrosingruppe verbunden, die erhaltenen Prodd. sind optisch inaktiv.

Zur Darst. von *Reduktionsprodd. der Polypeptide* bringt der Vf. *Aminoacetal* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1019; C. **1908**. I. 1681; vgl. auch NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 956; C. **1908**. I. 1680) mit Chloracetylchlorid in äth. Lsg. zusammen; es entsteht ein sirupöses Prod., sehr wahrscheinlich Chloracetylaminoacetal, $ClCH_2CO \cdot NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$, welches mit NH_3 in Glycylaminoacetal, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CH(OC_2H_5)_2$, übergeht, das, dem Aminoacetal ähnlich, mit SS. sehr leicht in *Glycylaminoaldehyd*, den Aldehyd des Glycylglycins, übergeht.

Chloracetylcarbomethoxy-l-tyrosin, $C_{13}H_{14}O_6NCl$ (Mol.-Gew. 315,57); mkr. dünne, langgestreckte u. zugespitzte, farblose Blättchen (aus 50 Tln. h. W.), F. 116° (korr.), ll. in A., Essigester, Aceton, l. in Chlf., Toluol u. Ä., wl. in k. W., fast unl. in PAe.; gibt mit MILLONS Reagens erst bei stärkerem u. längerem Erhitzen schwache Rosafärbung; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. = + 48,7° (± 0,2). — *Chloracetylcarbomethoxytyrosylchlorid*, krystallisiert bisweilen beim Abdampfen des Acetylchlorids und ist dann wl. in Ä.; die äth. Lsg. (bei krystallisiertem die Chlf.-Lsg.) gibt mit Glykokollester *Chloracetylcarbomethoxytyrosylglycinäthylester*, $C_{17}H_{21}O_7N_2Cl$ (400,63); Nädelchen (aus A. oder Bzl.), schmale Spieße (aus h. W.), sintert bei 125°, F. 130° (korr.); ll. in Essigester, Chlf., Aceton u. h. A., l. in Bzl., swl. in Ä. und W., fast unl. in PAe., unl. in Soda; gibt mit überschüssigen Alkalien *Chloracetylglycyltyrosin*, $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl$ (314,58); vierseitige, fast rechteckige, zuweilen wie Prismen aussehende, farblose Platten (aus 10 Tln. h. W.), F. 188—190° (korr.) unter Gasentw. und Rotfärbung; ll. in Methylalkohol, l. in A., swl. in Essigester, Chlf., Toluol, fast unl. in Ä.; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 nach $2^1/_2$ Tagen bei 25° *Glycyltyrosylglycin*, $C_{13}H_{17}O_5N_3$ (295,16), mkr. wetzsteinähnliche Kryställchen (aus 8 Tln. h. W. und dem 5-fachen Vol. von absol. A.), färbt sich gegen 205° gelb und sers. sich gegen 221° (korr.) unter Gasentw. und Braunfärbung; die mit etwas H_2SO_4 versetzte Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen amorphen Nd., der sich in der Wärme ziemlich leicht löst; die wss. Lsg. zeigt die MILLONsche Rk. und löst CuO langsam beim Kochen und rein blau.

Chloracetylaminoacetal, farbloses Öl, läßt sich unter 0,1 mm Druck in kleinen Mengen ohne wesentliche Zers. destillieren (Kp. nicht weit über 100°); zers. sich bei längerem Erhitzen; sll. in k. W., wird durch starkes Alkali oder NaCl wieder abgeschieden; gibt mit wss. NH_3 von 25% bei 100° oder mit trockenem, fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur *Glycylaminoacetal*, dessen HCl-Salz mit h. Essigester ausgezogen werden kann, und das aus dem HCl-Salz mit starkem und festem KOH frei gemacht wird; farblose Krystalle (aus h. Lg.), F. ungefähr 45°, zerfließen an der Luft, sll. in W.; reagiert stark alkal., reduziert FEHLINGsche Lsg. auch in der

Digitized by Google

Wärme nicht; gibt mit FEHLINGscher Lsg. und starker NaOH einen farblosen, krystallinischen Nd., eine Cu-Verb., die in W. mit blauer Farbe l. ist und durch konz. Alkali wieder gefällt wird. — Das HCl-Salz, $C_8H_{10}O_5N_2Cl$ (226,61), bildet farblose, mkr., schräg abgeschnittene Blättchen, schm. unter Gasentw. gegen 119° (korr.) zu einer dunklen Fl., all. in W., ll. in A., l. in Essigester, wl. in Bzl. und Chlf.; beim Erwärmen der wss. Lsg. erfolgt ziemlich rasch eine partielle Verseifung der Acetalgruppe, und die Fl. reduziert dann FEHLINGsche Lsg. — Das saure Oxalat, $C_{10}H_{20}O_7N_2$ (280,17), bildet weiße Nädelchen (aus 40 Tln. h. A.), wird gegen 140° dunkel, F. 150° unter Schäumen; sll. in W., reagiert dann stark sauer, wl. in h. A. und den anderen Solvenzien. — Pikrat, gelbe Nädelchen (aus Essigester).

Zur *Best. von optischen Konstanten* mit sehr geringen Substanzmengen wendet der Vf. ein von SCHMIDT & HAENSCH in Berlin geliefertes Polarisationsrohr von 5 cm Länge mit einem inneren Durchmesser von etwa 1,5 mm an, das nicht mehr als 0,1 ccm faßt. Das Pyknometer ist ebenfalls so verkleinert, daß das Gefäß nur 0,1 ccm faßt. Der Vf. beschreibt auch das Gefäß, in welchem die Substanz und Flüssigkeitsmenge abgewogen und die Lsg. durch Umschütteln oder Umrühren mit einer Platindrahtöse hergestellt wird. Die Überführung der Fl. in das Pyknometer und das Polarisationsrohr und umgekehrt geschieht mit einem engen Glasrohr, das zu einer Capillaren ausgezogen ist. Das Verf., dessen Anwendbarkeit der Vf. mit Bestst. belegt, bezeichnet er als *Mikropolarisation*. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berl. **1908**. 542—53. [26/5.*] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. Bougault, *Einwirkung der nascierenden unterjodigen Säure auf die ungesättigten Säuren. Jodlactone.* (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [7] **25**. 483; C. **1902**. II. 1056.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. I. 24; **1906**. II. 1117.) Nachzutragen ist folgendes. Acetylensäuren: Auf Zusatz von Jodjodkaliumlsg. zu einer genügend konz. Lsg. von *phenylpropiolsaurem Na* scheidet sich das Na-Salz der *Dijodphenylpropiolsäure* in krystallinischer Form ab. — Einw. von Jod auf die Alkalisalze der organischen SS.: Die Jodlactone erhält man am einfachsten durch Einw. von Jod auf die Na-Salze der β,γ- und γ,δ-Äthylensäuren; beim Auflösen der freien SS. ist ein Überschuß an Soda sorgfältig zu vermeiden, ein solcher von $NaHCO_3$ schadet dagegen nicht. Diese Bildungsweise der Jodlactone ist zugleich ein vorzügliches Verf. zur *Trennung der β,γ- und γ,δ-Äthylensäuren* von den übrigen ungesättigten SS. Zur B. des Jodlactons ist die vorherige Überführung der S. in ihr Na-Salz nicht unbedingt erforderlich, aus praktischen Gründen jedoch zu empfehlen. Einige Jodlactone verbinden sich mit überschüssigem Jod zu relativ beständigen, dickflüssigen, dunkel gefärbten Molekularverbb.

Jodlactone: A) Lactone aus β,γ-Äthylensäure der allgemeinen Formel $R\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$: *Lacton der α,α-Dimethyl-β-jod-γ-oxypentansäure*, $CH_2\cdot\overline{CH\cdot CHJ\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O}$, aus der α,α-Dimethylpenten-β,γ-säure; farblose, campherartig riechende Krystalle, F. 86°, unl. in W. u. k. Alkalicarbonatlsgg., l. in A., Ä. u. Bzl., wird durch sd. Natronlauge unter Abspaltung des Jods zersetzt. — *Lacton der α,α-Dimethyl-β-jod-γ-oxybutansäure*, $\overline{CH_2\cdot CHJ\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot O}$, aus α,α-Dimethylbuten-α,β-säure; schwach gelbliche, campherartig riechende Fl., l. in Natronlauge unter Zersetzung. — *Lacton der β-Jod-γ-oxyhexansäure*, $CH_3\cdot CH_2\cdot\overline{CH\cdot CHJ\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$, aus der β,γ-Hydrosorbinsäure; gelbe, schwach aromatisch riechende Fl., l. in A. und Ä., sd. unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. — *Lacton der β-Jod-γ-oxy-δ-methylendioxyphenylpentansäure*, $CH_2O_2:C_6H_3\cdot CH_2\cdot$

Digitized by Google

$CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus β,γ-Hydropiperinsäure; blaßgelbliche, luftbeständige Krystalle aus A., F. 104°. Wird durch Natronlauge in die korrespondierende γ-Ketonsäure, durch Ammoniumsulfit in das Ammoniumsalz der entsprechenden Sulfosäure, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(SO_3NH_4) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, weiße, rechteckige Blättchen, ll. in h. W., weniger in k. W., verwandelt. Das Ba-Salz dieser Sulfosäure, $(CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(SO_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2Ba$, krystallisiert mit 2 Mol. W. Sämtliche Salze dieser Sulfosäure sind ll. in W. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ liefert die Sulfosäure Piperonylsäure, Homopiperonylsäure u. Methylendioxyphenylglyoxylsäure. —

Lacton der β-Jod-γ-oxy-δ-phenylpentansäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus Hydrocinnamalessigsäure vom F. 31°; gelblichweiße Krystalle, F. 83°. Wird durch Natronlauge in die korrespondierende γ-Ketonsäure, durch Ammoniumsulfit in das NH_4-Salz, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(SO_3NH_4) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, ll. in W., verwandelt. Das zugehörige Ba-Salz krystallisiert mit 3 Mol. W. Zur Darst. der *Cinnamalessigsäure* löst man Cinnamalmalonsäure in überschüssiger Na-Disulfitlsg., kocht die Fl., bis sie durch HCl nicht mehr gefällt wird, filtriert und erhitzt das Filtrat, welches die Verb. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(SO_3Na) \cdot CH_2 \cdot COONa$ enthält, mit dem gleichen Volumen Natronlauge 3 Stdn. unter Druck auf 160—180°. — *Lacton der β-Jod-γ-oxy-γ-phenylbutansäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus Phenylisocrotonsäure vom F. 88° (nicht 86°, wie FITTIG angibt); Krystalle, F. 116°, wl. in Ä., leichter in Bzl., swl. in k. A., verhält sich Natronlauge und Ammoniumsulfit gegenüber anders, als die beiden vorhergehenden Lactone. — *Lacton der α-Phenyl-β-jod-γ-oxy-δ-phenylpentansäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O$, aus Hydrophenylcinnamalessigsäure; gelblichweiße Krystalle, F. 106°, fast unl. in k. A., wl. in sd. A. und Ä. — *Lacton der β-Jod-γ-oxy-γ-methoxyphenylbutansäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus Anisylcrotonsäure; gelbliche Krystalle, F. 125°, swl. in A., wl. in Ä., etwas leichter in Bzl. — *Lacton der p-Methoxy-α-benzyl-β-jod-γ-oxy-γ-methoxyphenylbutansäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot CO \cdot O$, aus Dianisylpentylensäure; gelbliche Krystalle, F. 115°, swl. in A., wl. in Ä.

B) Jodlactone aus den γ,δ-Äthylensäuren der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. — *Lacton der γ-Jod-δ-oxypentansäure*, $CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus der Allylessigsäure; mehr oder weniger braun gefärbte Fl., sd. nicht unzersetzt. — *Lacton der γ-Jod-δ-oxy-δ-phenylpentansäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus der γ,δ-Hydrocinnamalessigsäure; gelblichweiße Krystalle, F. 103°, wl. in A.

C) Lacton aus einer S. mit 2 Doppelbindungen: *Lacton der β-Jod-γ-oxy-ε-phenylhexen-δ-säure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, aus Cinnamenylisocrotonsäure: Krystalle, F. 125°, wl. in k., sl. in h. A.

D) Lactone aus den β,γ-Äthylenoxysäuren der allgemeinen Formel $R \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$. Zur Darst. dieser *Äthylenoxysäuren* benutzte Vf. das von ERLENMEYER angegebene Verf., wobei er indessen zur Reduktion der durch die Kondensation der cyclischen Aldehyde mit Brenztraubensäure erhaltenen ungesättigten Ketonsäuren nicht das Dreifache der Theorie an Na-Amalgam, sondern nur einen geringen Überschuß davon verwandte. Auch unter diesen Bedingungen erhielt Vf. bei der Reduktion der *Benzalbrenztraubensäure* neben der gesuchten Oxysäure eine ziemlich beträchtliche Menge der gesättigten Oxysäure und andere SS.

Digitized by Google

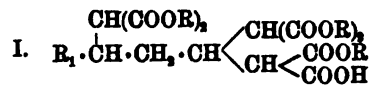
Die Trennung erfolgte durch Überführung der ungesättigten Oxysäure in das zugehörige Jodlacton. Die *Furfuralbrenztraubensäure*, $C_5H_4O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 111°, und die *p-Methoxyhydratropalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 180°, lieferten bei der Reduktion nicht krystallisierbare ungesättigte Oxysäure und diese ebenfalls ölige Jodlactone. — *Lacton der β-Jod-α,γ-dioxy-γ-phenylbutansäure*, $C_6H_5 \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CO \cdot O}$, aus Hydrobenzalbrenztraubensäure; gelbliche Krystalle, färben sich bei 125°, schm. bei 132° unter Zers., kaum löslich in W., sl. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in CS_2, fast unl. in PAe. — *Lacton der β-Jod-α,γ-dioxy-γ-methylendioxyphenylbutansäure*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CO \cdot O}$, aus Hydropiperonalbrenztraubensäure; gelbliche Nadeln, F. 150°, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Jodlacton. — *Piperonalbrenztraubensäure*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 161°. — *Hydropiperonalbrenztraubensäure*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$, F. 143°. — *Lacton der β-Jod-α,γ-dioxy-γ,p-methoxyphenylbutansäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CO \cdot O}$, aus Hydroanisalbrenztraubensäure; Krystalle, F. 122°, wl. in A. u. Ä., fast unl. in k. Bzl. — *Anisalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, F. 131°, wl. in W. — *Hydroanisalbrenztraubensäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot COOH$, F. 145°, wl. in k., leichter in h. W. Neben dieser S. entsteht bei der Reduktion der Anisalbrenztraubensäure auch *α-Oxy-γ,p-methoxyphenylbutansäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$, F. 116—117°. — *Lacton der β-Jod-α,γ-dioxy-ε-phenylhexen-δ,ε-säure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overline{CH \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CO \cdot O}$, aus Hydrocinnamalbrenztraubensäure; gelbliche Krystalle, F. 122°. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 145—83. Juni.) DÜSTERBEHN.

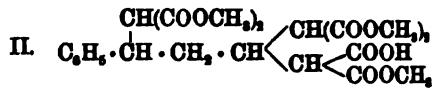
Hans Meerwein, *Kondensationsreaktionen α,β-ungesättigter Aldehyde.* (Zweite Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGs Ann. **358**. 71; C. **1908**. I. 732.) Vf. versucht, eine neue Methode zur Darst. von Alkenylidenmalonestern mit α,β-ungesättigten Aldehyden aufzufinden, da die Amine als Kondensationsmittel bei den höheren Aldehyden versagen. Verss. mit Natriumalkoholat zeigten, daß mit diesem Kondensationsmittel stets 1 Mol. Aldehyd mit 3 Mol. Malonester kondensiert werden, indem gleichzeitig eine Carboxäthylgruppe verseift wird. Es entstehen Körper vom Typus I. Alkylidenmalonester konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden. Diese Rk. wird dadurch erklärt, daß Cinnamylidenmalonester sehr leicht 2 Mol. Malonester addiert. Dies zeigt den die Additionsfähigkeit verstärkenden Einfluß zweier Carboxäthyle. Der Ort der Addition des ersten Mol. Malonester konnte noch nicht ermittelt werden. Der von KNOEVENAGEL u. HERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4483; C. **1905**. I. 247) beschriebene *Cinnamalbismalonester* konnte nicht wieder erhalten werden. Wahrscheinlich liegt eine Verwechslung mit dem THIELEschen *Cinnamalmonomalonester* vor, der auch bei dieser Rk. stets entstand.

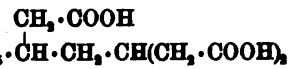
Die aus Zimtaldehyd u. Natriummalonester entstehende *α-Phenylpropan-α,γγ₁-trismalonpentamethylestersäure* (II.) liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure *β₁-Phenylpimelin-β₃-essigsäure* (III.) u. daneben *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5* (IV.). Der Trimethylester der β_1-Phenylpimelin-β_3-essigsäure liefert durch innere Acetessigesterkondensation *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-2-* oder *4-essigsäure-5-dimethylester* (V. oder VI.), zwischen welchen beiden Formeln noch nicht entschieden werden konnte. Der Ester existiert in zwei desmotropen Formen, von denen die Ketoform krystallinisch und stabil ist. Der Ester liefert mit Hydrazinhydrat leicht das Pyrazolon (VII.), mit Phenylhydrazin dagegen nur das Hydrazon (VIII.), bei der Verseifung die schon erwähnte *Phenyl-1-cyclohexanon-3 essigsäure-5* (IV.). Aus Benzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd konnten die Arylidenbismalonester leicht er-

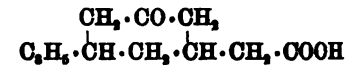
Digitized by Google

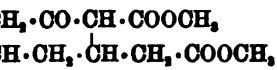
halten werden. Sie liefern bei der Verseifung die entsprechenden *β-Phenylglutarsäuren.*

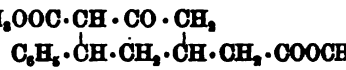
I. 

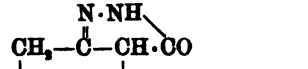
II. 

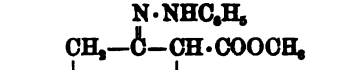
III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

Experimenteller Teil. *α-Phenylpropan-$\alpha_1\gamma\gamma_1$-trismalonpentamethylestersäure*, $C_{28}H_{28}O_{12}$ (II.). Aus 132 g Zimtaldehyd und 396 g Malonsäuremethylester mit 23 g Natrium in 250 ccm Methylalkohol unter Kühlung. Nädelchen aus verd. A., F. 119 bis 120°, wl. in Ä., W., Lg., ll. in A., Eg., Bzl., Chlf. Liefert beim Verestern mit 3%ig. methylalkoh. HCl *α-Phenylpropan-$\alpha_1\gamma\gamma_1$-trismalonsäuremethylester*, $C_{34}H_{36}O_{12}$. Monokline Prismen aus Ä., F. 86—87°, ll. in A. und Bzl., unl. in Lg. Derselbe Ester entsteht aus 10 g Cinnamalmalonester und 12 g Malonsäuremethylester mit Natriummethylat. Aus 20 g Zimtaldehyd und 50 g Malonsäuremethylester mit 10 Tropfen Piperidin bei 0° entsteht *Cinnamalmalonester*, $C_{14}H_{14}O_4$, vom F. 67°, nicht *Cinnamalbismalonester* (siehe Einleitung). Verseift man 100 g *α*-Phenylpropan-$\alpha_1\gamma\gamma_1$-trismalonpentamethylestersäure durch 6-stünd. Kochen mit 500 g Bromwasserstoffsäure (D. 1,49), so entsteht *β-Phenylpimelin-β_1-essigsäure*, $C_{15}H_{18}O_6$ (III.). Krystallkrusten aus W., F. 141—142°, ll. in h. W., A., Eg., unl. in Chlf., Bzl., Lg. — *β-Phenylpimelin-β_1-essigsäuretrimethylester*, $C_{18}H_{24}O_6$. Farbloses Öl. Aus 30 g dieses Esters mit 50 ccm Toluol u. 4,5 g Natrium und etwas Methylalkohol entsteht bei 90—120° *Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylester* (oder -carbon-2-essigsäure-5-dimethylester), $C_{17}H_{20}O_5$ (V. oder VI.). *Ketoform.* Weiße Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 139—140°, unl. in W., NaOH, Ä., ll. in A., Bzl., Chlf., Eg. Geht beim Erwärmen teilweise in die *Enolform* über, die sich aber nicht isolieren läßt. — *1-Phenylcyclohexan-3,4-pyrasolon-5-essigsäuremethylester*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (VII.). Aus 3 g Phenylcyclohexanoncarbonessigsäureester und 0,7 g Hydrazinhydrat und wenig Methylalkohol beim Erwärmen. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 230 bis 231° unter Zers., ll. in Lauge, wl. in SS. — *Phenylhydrazon des Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5-dimethylesters*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$ (VIII.). Analog mit Phenylhydrazin. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 142—144° unter Zers., unl. in Alkalien, l. in SS. Verseift man Phenyl-1-cyclohexanon-3-carbon-4-essigsäure-5 dimethylester mit Alkalien, so entsteht Phenylpimelinessigsäure, während durch Verseifung mit SS. *Phenyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-5*, $C_{14}H_{16}O_3$ (IV.), erhalten wird. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 118—119°, wl. in W., Ä., ll. in A., Eg., Bzl., Chlf. Entsteht auch als Nebenprod. bei der Verseifung der *α*-Phenylpropan-$\alpha_1\gamma\gamma_1$-trismalonpentamethylestersäure (s. oben). — $C_{14}H_{15}O_3Na$. Blättchen aus A. *Phenylhydrazon.* Gelbliche Nadeln aus A., F. 166—167° unter Zers. *Methylester*, $C_{15}H_{16}O_3$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 81°.

Benzalbismalonsäuremethylester, $C_{17}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(COOCH_3)_2]_2$. Aus 10 g Benzaldehyd und 35 g Malonsäuremethylester mit 2 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol. Prismatische Krystalle aus Ä. + Lg., F. 64—65°. Liefert bei der

Digitized by Google

Verseifung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure *β-Phenylglutarsäure*, F. 142—143°. Analog entsteht aus 20 g o-Nitrobenzaldehyd *o-Nitrobenzalbismalonsäuremethylester*, $C_{17}H_{19}O_{10}N$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(COOCH_3)_2]_2$. Fast weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 94—95°. Liefert bei der Verseifung *o-Nitro-β-phenylglutarsäure* vom F. 205°. (Liebigs Ann. **360**. 323—47. 5/5. [1/4.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

N. Zelinsky und **J. Gutt**, *Über anomale Spaltungsprodukte der Hexahydrobenzoesäure*. Die Vff. haben versucht, von den hydroaromatischen SS. durch Dest. ihrer Ca- oder Ba-Salze mit Kalk oder Natronkalk zu den entsprechenden Aldehyden zu gelangen. Während dieses Verf. bei den aliphatischen und aromatischen SS. leicht auszuführen ist, traten hier tiefgreifende Komplikationen ein. — Bei der *Destillation des hexahydrobenzoesauren Ba* mit Na-Methylat wurde eine Rohprod. erhalten, das nach der Analyse, dem Brechungsexponenten u. den Rkk. im wesentlichen aus einem Gemisch von *Dihydro-* u. *Tetrahydrobenzol* bestand. — Diese Verss. der Vff., sowie die früheren Verss. mit Hexahydroterephthalsäure (Zelinsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3800; C. **1902**. I. 42) zeigen, daß die hydroaromatischen SS. bei der Dest. in Gegensatz zu den aliphatischen, die sich unter gleichen Bedingungen leicht in die entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe umwandeln lassen, wasserstoffärmere Prodd. liefern. — Auch der Vers., von der Hexahydrobenzoesäure durch Dest. über $ZnCl_2$ zum Hexamethylen zu gelangen, nahm einen anomalen Verlauf. Es wurde statt des erwarteten KW-stoffes das *Methylpentamethylen* erhalten. — Ebenso anomal erfolgt die Abspaltung der CO_2 bei der *Destillation von Hexahydro-m-toluylsäure* in Ggw. von $ZnCl_2$. Das hierbei erhaltene Prod. ist nicht einheitlich und scheint ein Gemisch von Methylhexamethylen und Dimethylpentamethylen zu sein. — Vermutlich ist das Prod., das Einhorn bei der Dest. von Hexahydro-o-toluylsäure in Ggw. von $ZnCl_2$ erhielt, kein reines Methylhexamethylen, sondern ein Gemisch desselben mit seinem Isomerisationsprod. gewesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2074—76. 27/6. [15/6.] Moskau. Univ.-Lab. f. org. u. analyt. Chem.) Schmidt.

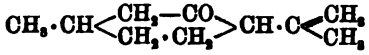
I. Kondakow, *Phellandren aus dem Wasserfenchelöl*. Im Anschluß an seine früheren Arbeiten über den gleichen Gegenstand (Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 141; C. **1907**. I. 1124) untersucht Vf. eingehend die aus dem sogenannten natürlichen Phellandren aus Phellandrium aquaticum mit HCl entstehenden Chlorprodd. Die Verss. ergaben, daß das natürliche Phellandren, welches aus Pinen u. Phellandren besteht, beim Behandeln mit HCl in verschiedenen Lösungsmitteln *rechts-Bornylchlorid* gibt mit oder ohne Beimengung von Dipentendichlorhydrat, welches auf Kosten des ersteren KW-stoffs entsteht, und das ungesättigte Monochlorhydrat mit oder ohne Beimengung fl. Dichlorhydrate, welche aus dem zweiten entstehen. Aus dem ungesättigten Monochlorhydrat und dem beständigen fl. Dichlorhydrat wird ein opt.-inakt. *KW-stoff* vom Kp. 177—182° erhalten, der möglicherweise Spuren von Camphen und Dipenten enthält. Der KW-stoff verharzt an der Luft rasch, gibt ein fl. Nitrit, fl. Bromprod. und fl. Dichlorhydrate. Das reine Phellandren mußte vermutlich opt.-inakt. sein, über 173° sieden u. geringere D. als 0,858 haben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 42—46. 1/6. [16/4.] Dorpat. Lab. d. pharmaceut. Instituts.) Posner.

H. Rupe und **A. Ebert**, *Über einen Kohlenwasserstoff aus Isopulegon*. Die Arbeiten von Rupe u. Liechtenhan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1119; C. **1906**. I. 1344), sowie von Rupe u. Emmerich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1393. 1750; C. **1908**. I. 1974; II. 62) lassen, zusammen mit den nachstehend referierten Verss., die Regelmäßigkeit erkennen, daß die Beständigkeit cyclischer, tertiärer *Terpenalkohole*, d. h. die Leichtigkeit, mit welcher diese Alkohole unter Abspaltung von W. in *hydro-*

Digitized by Google

aromatische KW-stoffe, übergehen, *direkt abhängig* ist *von der Stellung der Hydroxylgruppe zur Doppelbindung:* je näher diese zueinander stehen, umso leichter verliert der Alkohol Wasser. Es ergibt sich so die folgende Reihe: *2-Methylcarveol — 2-Methylcarvenol — 3-Methylpulegol — 3-Methylisopulegol — 2-Methyldihydrocarveol — Homothujylalkohol*, von welchen der erste Alkohol sehr leicht, der letzte aber nur schwierig W. verliert. Das eine mittlere Stellung einnehmende *3-Methylisopulegol* (II.) wurde durch Anlagern von Methylmagnesiumjodid an *Isopulegon* (I.; $Kp._{12}$ 90°; $D.^{20}$ 0,9276; $[\alpha]_D^{20} = +11{,}55°$; $n_D = 1{,}4696$; Mol.-Refr. 45,71, ber. 45,82; F. des Semicarbazons 176—177°, des Oxims 120—121°) und Zers. des Prod. mit Salmiak unter Eiskühlung erhalten. Leichtbewegliches Öl von angenehmem, an Geraniol erinnerndem Geruch; $Kp._{12}$ 93—94°; $D.^{20}$ 0,9108; $n_D = 1{,}4699$; $[\alpha]_D^{20} = +19{,}54°$; Mol.-Refr. 51,50, ber. 50,75. H_2SO_4 oder $KHSO_4$ erwiesen sich zur Abspaltung von W. ungeeignet, besser gelang dies durch Umwandlung in das Chlorid und Behandlung des letzteren mit K-Carbonat oder -Acetat; doch ergab erst die Dest. der Acetylverb. des tertiären Alkohols unter gewöhnlichem Druck den am stärksten drehenden und demnach optisch reinsten KW-stoff; die Mol.-Refr. desselben stimmte mit der berechneten so nahe überein, daß ein Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen ausgeschlossen erscheint und demnach das *3-Methyl-$\Delta^{2(9)}$-menthadien* (III.) vorliegen muß. — Das *3-Methyl-3-chlor-$\Delta^{8(9)}$-menthen* (IV.)

I.



II.

III.

IV.

stellt man am besten (Ausbeute 75—80%) durch 12-stünd. Stehenlassen des Alkohols II. mit Phosphortrichlorid unter Wasserkühlung dar; angenehm, jedoch nur schwach riechende Fl. vom $Kp._{16}$ 92—93°, die schon nach wenigen Tagen einen viel höheren Kp. aufweist und sich bei längerem Aufbewahren in ein gelbes, sauer riechendes Harz verwandelt; liefert bei 3-stünd. Kochen mit K_2CO_3 in A. das *3-Methyl-$\Delta^{2(9)}$-menthadien* (III.) als Öl vom $Kp._{10}$ 95—97° und $[\alpha]_D^{20} = +29°$. Ein viel stärker rechts drehender KW-stoff wurde durch 6-stünd. Kochen des tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat und langsames Dest. des Acetylprod. gewonnen; $Kp._{750}$ 182—184°; $D.^{20}$ 0,8400; $[\alpha]_D^{20} = +46{,}27°$; $n_D = 1{,}4724$; Mol.-Refr. 50,08, ber. 49,84. Der Kp. dieses KW-stoffs entspricht unter gewöhnlichem Druck dem analoger Prodd., während er bei vermindertem Druck um wenigstens 25° zu hoch erscheint; die Vermutung, daß der KW-stoff bei tiefer Temp. vielleicht ein höheres Mol.-Gew. besitzen könnte, bestätigte sich jedoch nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2067—71. 27/6. [11/6.] Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

C. J. Enklaar, *Zur Hydrierung der aliphatischen Terpenkörper.* (Vgl. Vf., Chemisch Weekblad **4**. 322; C. **1907**. II. 56 u. WILLSTAETTER u. MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1475; C. **1908**. I. 2087.) Hydriert man *Ocimen*, *Geraniol* und *Linalool* bei einer 130° nicht viel übersteigenden Temp. des Nickels und sorgt dafür, daß stets reichlich Wasserstoff im Dampfgemisch vorhanden ist, so erhält man das *2,6-Dimethyloctan*, $(CH_3)_2CH\cdot(CH_2)_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$, als angenehm würzig riechendes Öl, das gegen verd. Bromlsg., sowie gegen $KMnO_4$ (gegen letzteres auch in der Wärme) beständig ist u. auch von k. konz. H_2SO_4 nicht angegriffen wird, wodurch es sich leicht reinigen läßt; $Kp._{754}$ 158—159°; $D.^{15}_4$ 0,7327; $n_D = 1{,}4232$; Mol.-Refr. 48,32, ber. 48,13. — Daß auch das *Myrcen* dem Ocimen und *Alloocimen*

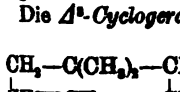
Digitized by Google

in der Konstitution verwandt ist, folgt daraus, daß man aus Ocimen und Myrcen durch Reduktion mit Na + A. und nachfolgende Bromierung das gleiche *Dihydrocimentetrabromid* vom F. 88° erhält.

Weit weniger einfach verlaufen die Reduktionen mit aktiviertem Wasserstoff, wenn man die Temp. des Ni auf 180—200° steigert und die Menge des H im Dampfgemisch herabsetzt; beim *Geraniol* tritt dann neben KW-stoffen auch ein nach Juchtenleder riechender Aldehyd auf, und auch beim *Citral* und *Citronellal* verlief die Rk. unregelmäßig: die Zahl der KW-stoffe erschien vergrößert, und die Alkoholfraktion war nicht mehr einheitlich. Sie besteht beim Geraniol unter diesen Bedingungen nur noch zur Hälfte aus dem von WILLSTAETTER und MAYER gewonnenen *Decanol* (Kp.$_{18}$ 109—110°; D.$^{4}_{0}$ 0,844; n_D^{15} = 1,4438), während der Rest ein *cyclischer Alkohol* $C_{10}H_{20}O$ von der D.$^{15}_{4}$ 0,906 war, der mentholartig roch, sich aber vom rac. Menthol KONDAKOWS verschieden erwies, da seine *Phthalestersäure* fest war (F. 169—170°) und sich in PAe. nicht löste. Als weiteres Nebenprod. der Geraniolreduktion trat in erheblicher Menge noch eine vielleicht nicht einheitliche, wohl aus primär entstehendem Citral hervorgegangene Verb. von der Zus. $C_{21}H_{37}O$ (?) auf; Kp.$_{21}$ 192—194°; D.$^{15}_{4}$ 0,85; n_D^{15} = 1,4564. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2083—87. 27/6. [Mai.] Utrecht. Organ.-chem. Lab. der Univ.; 's Hertogenbosch. Lab. der Höheren Bürgerschule.) STELZNER.

G. Merling, *Über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde.* (Vorläufige Mitteilung.) Für die Darst. von Aldehyden aus ihren Carbonsäuren (s. nachfolgendes Ref.) beschreibt der Vf. folgendes Verf. Man führt die SS. in die Diphenylamidine, $R \cdot CH(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ über, reduziert diese zu den Diphenylmethylendiaminbasen, $R \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$ u. spaltet letztere durch Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Anilin und den Aldehyd. — Die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Diphenylamidine erfolgt über die Säurechloride, die Säureanilide und die aus diesen durch PCl_5 gewonnenen Phenylimidchloride, dicke, hellbraune Öle. Letztere werden mit Anilin auf dem Wasserbade erwärmt u. die so erhaltenen Amidine in A. mit Na reduziert. Das rohe Diamin wird nach dem Abblasen des A. und überschüssigen Anilins mittels Wasserdampf durch verd. H_2SO_4 in Anilin und den Aldehyd gespalten. — Das Verf. eignet sich besonders *zur Darstellung von Aldehyden aus hydroaromatischen Carbonsäuren.* Die Ausbeute an ersteren schwankt hier zwischen 50 und 80%. Einer allgemeinen Anwendbarkeit ist die Methode in der vorliegenden Form nicht fähig; so konnten aus Benzoesäure nur 20%, nach einer Abänderung des Verf. 30% Benzaldehyd erhalten werden. Bei manchen aliphatischen SS. stellt sich die Ausbeute noch geringer. — Nach dem Verf. wurden die *Δ^1-Cyclogeraniumsäure* (*β-Cyclogeraniumsäure*), *Δ^2-Cyclogeraniumsäure* (*α-Cyclogeraniumsäure*), *Δ^3-Cyclogeraniumsäure* und *Δ^4-Cyclogeraniumsäure* in ihre *Aldehyde* übergeführt.

Die *Δ^2-Cyclogeraniumsäure* (s. nebenst. Formel) wird durch Wasserabspaltung aus einer bereits früher vom Vf. beschriebenen Oxydihydrocyclogeraniumsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 980; C. **1905**. I. 1015) erhalten. Sie tritt in zwei stereoisomeren Formen vom F. 75—76° u. vom F. 83—84° auf, deren *Anilide* bei 178° und bei 143—145° schm. Das Anilid vom F. 178° diente zur Darst. des *Δ^2-Cyclocitrals*, $C_{10}H_{16}O$. Der Aldehyd ist ein carvonartig, stechend riechendes Öl; Kp.$_4$ 53—54°; Kp.$_{12}$ 76°. — Die in analoger Weise aus *α-* u. *β*-Cyclogeraniumsäure (F. des Anilids der *α*-Säure 157—158°, des der *β*-Säure 162°) gewonnenen Aldehyde erwiesen sich als *α-* und *β-Cyclocitral.* — Der aus der *α*-Säure dargestellte Rohaldehyd war ein Gemenge von gleichen Teilen *α-* u. *β*-Cyclocitral; die Umwandlung der *α*-Säure in Aldehyd ist also von der Ver-



Digitized by Google

schiebung der Doppelbindung begleitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2064—66. 27/6. [4/6.] Miltitz b. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) SCHMIDT.

H. Staudinger, *Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde.* Die von MERLING angekündigten Unterss. (s. vorstehendes Ref.) veranlassen den Vf., kurz über Verss. in der gleichen Richtung Mitteilung zu machen. Während Säurechloride nach der GRIGNARDschen Methode nicht reagieren, gelingt es bei den Imidchloriden, das Cl-Atom mit Mg zur Rk. zu bringen. Die so erhaltenen Mg-Verbb. geben mit W. SCHIFFsche Basen, die sich mittels SS. leicht in die Aldehyde spalten lassen:

$$R\cdot CCl:N\cdot C_6H_5 \longrightarrow R\cdot C(MgCl):N\cdot C_6H_5 \longrightarrow R\cdot CH:N\cdot C_6H_5 \longrightarrow R\cdot CHO.$$

Die Rk. hat wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen SCHIFFschen Basen nur eine beschränkte Bedeutung. Sie ist bisher nur bei *Benzanilidimidchlorid* durchgeführt. Man bringt dieses mit Mg in Ä. oder Bzl., dem Essigester zugesetzt worden ist, in Ggw. von J zur Rk. u. kocht einige Zeit. Nach dem Zersetzen mit W. und Abdampfen entzieht man dem Rückstand das *Benzalanilin* mit PAe. oder versetzt den Rückstand mit verd. HCl und destilliert den *Benzaldehyd* mit Wasserdampf ab. — *Oxalanilimidchlorid* und *Isobuttersäureimidchlorid* reagieren mit Mg, ohne daß die betreffenden Aldehyde darzustellen waren. Diphenylessigsäurephenylimidchlorid reagiert nur schwer mit Mg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2217—19. 27/6. [15/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Chas. H. Herty, *Die optische Drehung von Terpentinölen.* Es wird allgemein angenommen, daß französische Terpentinöle, die durch Dest. des Weichharzes von Pinus maritima gewonnen werden, linksdrehend, die amerikanischen Terpentinöle dagegen, die vorwiegend von Pinus palustris stammen, rechtsdrehend sind. J. H. LONG (J. Anal. Appl. Chem. **6**. 1) hat von bestimmten Pflanzenindividuen stammende Öle untersucht und hat gefunden, daß von Pinus palustris (Long Leaf Pine) stammende Öle rechtsdrehend, solche von Pinus heterophylla (Cuban oder Slash Pine) linksdrehend sind. Den rechtsdrehenden Charakter der amerikanischen Terpentinöle führt LONG auf die Tatsache zurück, daß Pinus palustris die vorherrschende Art ist.

Vf. berichtet über eine Unters. der Destillate aus den Weichharzen der beiden hauptsächlich für die Terpentingewinnung in Betracht kommenden Pinusarten. Die Proben stammten aus einer Terpentinfarm in Florida und wurden je 7 verschiedenen, im Alter und auch sonst möglichst gleichartigen Individuen von Pinus palustris und Pinus heterophylla im Verlauf eines längeren Zeitabschnittes entnommen. Aus den Weichharzen wurden die flüchtigen Öle durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Es zeigte sich, daß die flüchtigen Öle bei den verschiedenen Pflanzenindividuen große Schwankungen im Drehungsvermögen aufweisen. Im allgemeinen bestätigen die ermittelten Zahlen die LONGsche Angabe, daß die Öle von Pinus palustris rechtsdrehend, solche von Pinus heterophylla linksdrehend sind. Dies trifft aber nicht immer zu, da eine Probe von Pinus heterophylla rechtsdrehend, eine solche von Pinus palustris noch in ausgesprochenerem Maße linksdrehend war. Das Drehungsvermögen ist meist unabhängig von der Jahreszeit, in der die Probenahme erfolgt. Bei einem Individuum von P. heterophylla aber war das Drehungsvermögen des Öles während des ersten Halbjahres nahezu konstant, während im zweiten Halbjahre eine ständige Zunahme der Linksdrehung konstatiert werden konnte. Bei einem anderen Individuum von P. heterophylla war das Umgekehrte der Fall. Bei einem dritten Individuum verringerte sich die Linksdrehung bis zur Mitte des Jahres u. stieg wieder in der zweiten Hälfte des

Digitized by Google

Jahres. Aus dem vorhandenen Material lassen sich keine sicheren Schlüsse über die Ursachen dieser Schwankungen ziehen. Bei der Fraktionierung der gewonnenen Öle wurde für dasselbe Volumen Destillat nahezu das gleiche Ansteigen des Kp. ermittelt. Es scheint deshalb, daß die hauptsächlich aus Pinen bestehenden Öle Gemische von d- und l-Pinen sind, und daß das Überwiegen der einen oder anderen Modifikation die optische Drehung bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 863—67. Mai. [2/2.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Chas. H. Herty und **W. S. Dickson**, *Das flüchtige Öl von Pinus serotina.* In den Nadelwäldern an der atlantischen Küste von Nordamerika finden sich Gebiete, in denen, meist gemischt, Pinus serotina und Pinus taeda vorkommen. Diese werden meist nicht zur Terpentingewinnung benutzt, weil die Ausbeuten an Weichharz ungünstigere sind als bei den vorherrschenden Arten Pinus palustris und Pinus heterophylla. Der eigentümliche Geruch des frisch geschlagenen Holzes von Pinus serotina veranlaßte die Vff., eine Unters. des flüchtigen Öles vorzunehmen. Das Weichharz von Pinus serotina ist reicher an schleimartigen Substanzen als das der gewöhnlichen Pinusarten. Es ist deshalb erforderlich, bei der Dest. mit Wasserdampf die Temp. bis auf 160° zu steigern. Gegen Ende des Sommers und im Herbst nimmt der Gehalt an Schleimsubstanzen so stark zu, daß die Dest. überhaupt nicht mehr durchführbar ist. Das bei der Dest. gewonnene *Öl von Pinus serotina* ist hellgelb gefärbt und besitzt einen angenehmen Geruch, der auf die Ggw. von Limonen hindeutet. Das über $CaCl_2$ getrocknete Öl zeigte die folgenden physikalischen Konstanten: $D.^{20}$ 0,8478, $[\alpha]_D$ bei 20° −105° 36′, Brechungsindex bei 20° 1,4734, SZ. 0, VZ. 1,54, Jodzahl 378. 1 Tl. des Öles erfordert bei 22,5° zur Lsg. 1,35 Tle. 95%ig. A., 4,80 Tle. 90%ig. A., 8,10 Tle. 85%ig. A., 16,20 Tle. 80%ig. A. und 56,00 Tle. 70%ig. A. Bei 172—175° gehen 27,4%, bei 175—180° 57,0%, bei 180—185° 8,4% und oberhalb 185° 7,2% des Öles über. Aus den bei 175—176° übergehenden Anteilen konnte in guter Ausbeute *Limonentetrabromid* (F. 103—104°) erhalten werden. Die Lsg. des Tetrabromids in Chlf. ist linksdrehend (−70°). Das Öl aus Pinus serotina zeigte bei Beginn der Versuchszeit ein größeres Sauerstoffabsorptionsvermögen als das Öl aus Pinus palustris. Nach 3-monatlicher Einw. des zerstreuten Tageslichtes war aber die Absorption bei beiden Ölen praktisch die gleiche. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 872—74. Mai. [4/2.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) ALEXANDER.

Roure-Bertrand fils, *Ätherisches Öl aus der Muskatellersalbei.* Vff. haben das 1904 destillierte Öl (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **3**. 39; C. **1906**. II. 535) verseift und als Hauptbestandteil *l-Linalool* nachgewiesen. Das Öl enthält harzige Bestandteile u. ist daher unl. in 96%ig. A., Aceton, Methylalkohol u. CS_2, in Bzn. u. Chlf. dagegen in allen Verhältnissen l. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] **7**. 10—11. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle.* (*Feststellung der Konstitutionsformel des Elemicins und Isoelemicins, $C_{12}H_{16}O_3$.*) (Forts. von S. 169.) Das relativ niedrige spezifische Gewicht des durch Fraktionieren gereinigten Elemicins deutete auf eine Verunreinigung durch eine etwa gleich hoch sd. Substanz hin, deren Seitenkette in α,β-Stellung zum Benzolkern eine Doppelbindung enthielt; Körper dieser Art neigen nun, im Gegensatz zu solchen mit der Doppelbindung in β,γ-Stellung, stärker zur Kondensation, bezw. zur Verharzung. Ein zur Herbeiführung einer solchen „*Verharzung*" geeignetes, im übrigen aber wenig aggressives Mittel fand sich in der *konsentrierten Ameisensäure;* durch diese wird z. B. das *Anethol*, ein Allylderivat, bereits bei ½-stdg. Kochen zerstört,

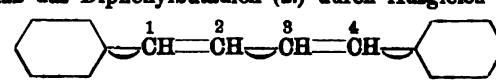
Digitized by Google

während das *Safrol*, ein Propenylderivat, unter den gleichen Bedingungen fast unverändert bleibt. — Als die gleiche Rk. auf das *Elemicin* übertragen wurde, resultierten etwa 60% eines jetzt wohl sehr annähernd reinen Öles vom $Kp._{10}$ 144 bis 147°, $D.^{20}$ 1,063 und n_D = 1,528 48. Das Elemicin besitzt demnach tatsächlich die von der Theorie geforderte höhere D. als 1,05 und dürfte demnach, wie Vf. schon früher vermutet hat, das *1-Allyl-3,4,5-trimethoxybenzol*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, sein. Daß in dem daraus durch Behandeln mit Alkalien oder Dest. über Na darstellbaren *Isoelemicin* das analoge *1-Propenyl-3,4,5-trimethoxybenzol*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$, vorliegt, ließ nunmehr auch die für Propenylderivate charakteristische leichte B. eines gut krystallisierenden *Dibromids*, $C_{12}H_{16}O_3Br_2$, erkennen. Letzteres entstand, als die aus reinem Elemicin gewonnene Probe ($Kp._{10}$ 153—156°; $D.^{20}$ 1,073; n_D = 1,546 79) mit Brom in CCl_4 vereinigt und die Lsg. dann im Vakuum bei 50° eingedunstet wurde; Krystalle aus PAe., F. 89—90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2183—87. 27/6. [15/6.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

Heinrich Wieland und **Hans Stenzl**, *Additionen der höheren Stickstoffoxyde an doppeltungesättigte Kohlenwasserstoffe. Über einen neuen Fall von 1,4-Addition.* Die Vff. untersuchen die Addition der höheren Stickstoffoxyde an *Diphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot C_6H_5$, *Cyclopentadien* (1.) und an das seiner Konstitution nach noch nicht ergründete *Dicyclopentadien*, und zwar insbesondere in bezug auf den örtlichen Verlauf der Additionen.

1. Die Reaktion des Diphenylbutadiens. Läßt man auf eine Lsg. von *Diphenylbutadien* nitrose Gase einwirken, so entsteht fast ausschließlich das Additionsprod. von $2NO_2$. Durch Reduktion wurden aus dieser Verb. in fast allen Fällen die beiden NO_2-Gruppen als NH_3 abgespalten, doch gelang es, in geringer Menge ein *Diphenylbutadiendiamin* zu isolieren und damit zu beweisen, daß die Additionsverb. ein Nitrokörper ist. Durch Alkali wird aus dem Additionsprod. salpetrige S. abgespalten, und es entsteht ein *Mononitrodiphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2){=}CH{-}CH{=}CH \cdot C_6H_5$. Für das erste Additionsprod. konnten schließlich die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH{=}CH \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$ dadurch bewiesen werden, daß bei der Oxydation mit Ozon (neben Benzaldehyd) *Phenylnitromethan* in großen Mengen entsteht, was nach Ansicht der Vff. aus einer Verb. $C_6H_5 \cdot C(NO_2)H \cdot C(NO_2)H \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$ nicht möglich wäre. Es handelt sich demnach um eine 1,4-Addition. Die Verb. zeigt die ausgesprochene Tendenz, in das Bindungssystem der Muttersubstanz zurück zu gehen und sehr geringe Neigung, alkoholisches KOH unter B. von aci-Nitrosalzen zu addieren und damit in die hydrierte Reihe überzugehen. Dies erklären die Vff. daraus, daß das Diphenylbutadien (2.) durch Ausgleich der

1. $\begin{matrix} CH{-}CH_2{-}CH \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH{-}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-CH \end{matrix}$ 2. 

Partialvalenzen von 1 und 4 mit den Restaffinitäten der Benzolringe besonders stark gesättigten. nahezu aromatischen Charakter, und damit geringe Neigung zur B. partiell hydrierter Verbb. habe.

2. Cyclopentadien. Das Cyclopentadien bildet zwar ein krystallinisches Anlagerungsprod., dieses geht aber schnell in einen polymeren, amorphen Körper über und ist anscheinend kein echtes Nitrosit, sondern ein Pseudonitrosit. Die Stellung der Addenden ließ sich nicht bestimmen. Ähnlich verläuft die Addition von Nitrosylchlorid.

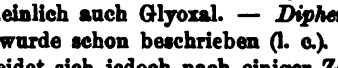
3. Dicyclopentadien liefert mit N_2O_3 ebenfalls ein Pseudonitrosit. Dasselbe gibt beim Kochen mit A. das halbmolekulare Nitroxim I. Mit Alkali wird Stickoxydul abgespalten. Dabei addiert sich A. zu einem Nitroäther II. Ein Nitrodicyclopentadien konnte nicht erhalten werden.

Digitized by Google

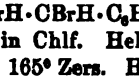
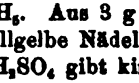
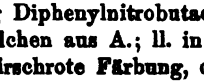
Experimenteller Teil. Das *Diphenyldinitrobuten*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2)H \cdot CH{=}CH \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$, ist schon beschrieben worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4828; C. 1908. I. 362). Gibt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert bei der Reduktion mit den verschiedensten Mitteln hauptsächlich Diphenylbutadien zurück und daneben in kleiner Menge, am besten in A. mit Zink und Salzsäure, *Diphenylbutadiendiamin*, $C_{16}H_{18}N_2$ = $C_6H_5 \cdot C(NH_2)H \cdot CH : CH \cdot C(NH_2)H \cdot C_6H_5$. Farblose Nädelchen aus Bzl; wl. in W., zwl. in k. Bzl., ll. in A. F. 149° unter Zers. Pikrat, $C_{16}H_{18}N_2$, $2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Verkohlt bei ca. 220°. Leitet man in eine Lsg. von Diphenyldinitrobuten in Chlf. Ozon ein, so entsteht Phenylnitromethan, Benzaldehyd und Benzoesäure, wahrscheinlich auch Glyoxal. — *Diphenylnitrobutadien*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, wurde schon beschrieben (l. c.). Es löst sich in alkoh. KOH; beim Verdünnen scheidet sich jedoch nach einiger Zeit wieder freies Diphenylnitrobutadien aus. — *Diphenyl-α-nitrobutadiendibromid*, $C_{16}H_{13}O_2NBr_2$ = $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : CH \cdot CBrH \cdot CBrH \cdot C_6H_5$. Aus 3 g Diphenylnitrobutadien in 10 ccm Chlf. mit 2,4 g Brom in Chlf. Hellgelbe Nädelchen aus A.; ll. in Bzl., Chlf. und h. A. F. 106°; bei ca. 165° Zers. H_2SO_4 gibt kirschrote Färbung, die durch HNO_3 verschwindet. Leitet man in eine äth. Suspension von 3 g *Diphenylbutadien-α-carbonsäure* nitrose Gase, so entsteht *Diphenyldinitrobutadien*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot C(NO_2) : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen aus Aceton. F. 218°; wl. in Ä. und A., ll. in h. Chlf. Farblos l. in methylalkoh. KOH. Addiert kein Brom.

Eine äth. Lsg. von Cyclopentadien liefert unter Kühlung mit nitrosen Gasen *Cyclopentadienpseudonitrosit*, $C_{10}H_{12}O_6N_4$ (III.). Gelbliche, krystallinische Flocken vom F. 38°, die sich bald in eine braune, klebrige M. verwandeln. — *Cyclopentadiennitrosochlorid*, $C_{10}H_{12}O_2N_2Cl_2$ (IV.). Aus 4 g Cyclopentadien in 5 g Eg. mit Amylnitrit und 10%iger alkoh. Salzsäure unter starker Kühlung. Farblose Nadeln aus Aceton. Färbt sich bei 105° dunkel; bei ca. 142° heftige Verpuffung. Mit Phenol und konz. H_2SO_4 intensive Orange-, beim Erwärmen Braungrünfärbung.

Dicyclopentadiendinitrür, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (V.). Aus 5 g Dicyclopentadien in 5 g Ä. und 5 g N_2O_4 in 10 g Ä. unter Eiskühlung dann wird mit PAe. versetzt. Nadeln aus Methylalkohol. F. 122°; wl. in k. A., swl. in A., ll. in Chlf. Addiert Brom. — *Dicyclopentadienpseudonitrosit*, $(C_{10}H_{12}O_3N_2)_2$ (VI.). Aus Dicyclopentadien in Ä.

I. II. III. 

[1]) Das große D drückt den zweiwertigen Rest C_6H_{10} des Dicyclopentadiens aus.

IV.  V.  VI. 

beim Einleiten nitroser Gase. Farblose, sechsseitige Blätter aus Chlf. + Ä. F. 144 bis 146° unter Zers.; wl. in allen Lösungsmitteln außer Chlf. u. Essigester. Liefert mit sd., methylalkoh. KOH Stickoxydul und *Nitromethoxydihydrodicyclopentadien*, $C_{11}H_{15}O_3N$ (II.), als K-Salz, das mit CO_2 zerlegt wird. Rhomboederähnliche Krystalle aus Lg. F. 68°; sll. in allen Lösungsmitteln außer W. — *Dicyclopentadiennitroxim*, $C_{10}H_{13}O_3N_2$ (I.). Aus dem Pseudonitrosit beim Kochen mit A. Farblose Nädelchen aus Bzl. Erweicht bei 136°. F. 138—139°. Ist nur schwierig zu reinigen; ll. in A., Ä., h. Bzl. und Chlf. Unverändert l. in Natronlauge, wird jedoch allmählich zers. (LIEBIGs Ann. **360**. 299—322. 5/5. [4/2.] München. Chem. Lab. d. K. Akad. d. Wissensch.) POSNER.

R. Fosse, *Konstitution der Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverbindungen.*

Digitized by Google

Ersatz des Hydroxyls des Michlerschen Hydrols durch Alkylmethylenreste. Wenn das Tetramethyldiaminobenzhydrol mit den Alkylmethylenverbb. wie ein Keton reagieren würde, müßte 1 Mol. des Hydrols sich mit 2 Mol. der Alkylmethylenverb. vereinigen. Da sich das Hydrol aber nur mit 1 Mol. Methylacetessigester und Methylacetylaceton verbindet, so liegt kein Grund vor, für diese Verbb. eine andere Bildungsweise als die folgende anzunehmen:

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH + HCRXY = H_2O + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CRXY.$$

Diese Verbb. geben mit k. Essigsäure eine farblose Lsg., die in der Hitze intensiv blau wird; in Ggw. von Dimethylanilin spalten sie sich in die *Leukobase des Krystallvioletts* u. die betreffende Alkylmethylenverb. Der *Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylacetylessigsäuremethylester*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot COOCH_3$, F. 113—114° (Hg-Bad), zerfällt sogar in Ggw. von Semicarbazid in Methylacetessigester und *Tetramethyldiaminobenzhydrylsemicarbazid*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 185—187° unter Zers. (Capillare). Unter dem Einfluß von konz., alkoh. Kalilauge erleidet der genannte Ester zum Teil die Säure-, zum Teil die Ketonspaltung u. liefert dabei: 1. *Tetramethyldiaminobenzhydryl-α-propionsäure*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, sintert in der Capillare bei 170° u. schm. bei 190°, schm. auf dem Hg-Bad bei 195—198° unter Zers. *Äthylester*, F. 103—104° (Capillare). 2. *Tetramethyldiaminobenzhydrylbutanon*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, F. 144—145° (Hg-Bad). *Semicarbazon*, sintert in der Capillare bei 200°, schm. unter Zers. bei 215—226°. — Das *Tetramethyldiaminobenzhydrylacetylaceton*, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$, F. 140—143° (Capillare), wird durch alkoh. Kalilauge in Tetramethyldiaminobenzhydrylbutanon verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1277—80. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Rainer, *Zur Kenntnis der Nitrobenzoylbenzoesäuren.* (Vgl. H. LANG, Monatshefte f. Chemie **26**. 971; Basler chem. Fabrik, DRP. 148110; C. **1905**. II. 1491; **1904**. I. 328.) Der Vf. stellte auf Veranlassung von G. GOLDSCHMIEDT die verschiedenen bekannten Nitrobenzoylbenzoesäuren her und verglich sie und ihre Methylester. Nach LANG [Eintragen von wasserfreier Benzoylbenzoesäure in HNO_3 (D. 1,52) u. 4—5-stdg. Stehen bei Zimmertemp.] entsteht eine *Nitrobenzoylbenzoesäure* vom F. 183—184° (186—187° korr.), deren *Methylester* leicht gelb gefärbte Prismen (aus Methylalkohol) bildet vom F. 98—99°. — Nach dem Patent der Basler chem. Fabrik (Benzoylbenzoesäure, in wasserfreier H_2SO_4 gelöst, mit Mischsäure unter Kühlung behandelt, dann $^1/_2$ Stde. auf 50° erwärmt) entstehen farblose Prismen (aus Essigsäure) vom F. 183—184° (186—187° korr.), deren *Methylester*, schwach gelb gefärbte Prismen aus Methylalkohol, bei 98—99° schm. — Aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid, Bsl. und $AlCl_3$ entsteht bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad eine Säure, quadratische Blättchen (aus Methylalkohol) vom F. 212°, die nicht identisch sein kann mit KLIEGLS o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 294; C. **1905**. I. 617) vom F. 161—162° u. deshalb wahrscheinlich *o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure* ist. In der methylalkoh. Mutterlauge derselben findet sich die isomere *o-Benzoyl-p-nitrobenzoesäure*, feine, weiche, schwach gefärbte Nadeln, F. 160,5—161,5° (164—165° korr.). *Methylester* derselben, F. 105—106° (korr.). — Diese Unters., wie die Feststellung von Mischschmelzpunkten ergibt also, daß die LANGsche Nitrobenzoylbenzoesäure nicht identisch ist mit der von KLIEGL, sondern mit der der Basler chem. Fabrik, und die aus seiner Nitrosäure erhaltene Aminobenzoylbenzoesäure (Reduktion mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lsg.) im Gegensatz zu seinen Angaben die *m-Aminobenzoyl-o-benzoesäure* [gelbe Krystalle, F. 165—166° (174—175° korr.)] ist. (Monatshefte f. Chemie **29**. 177—80. 21/3. 1908. [19/12.* 1907.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

Digitized by Google

Hans v. Liebig, *Über die Vereinigung von Benzilsäure mit Aminen.* In ähnlicher Weise wie Benzilsäure mit Phenolen Tritansäuren liefert (LIEBIGs Ann. **360**. 244; C. **1908**. I. 2169, vgl. auch S. 171) reagieren auch Amine mit Benzilsäure bei 180—200°, doch entstehen teilweise höher molekulare Verbb. Aus Anilin u. Benzilsäure entsteht eine *Verb.* $C_{69}H_{49}O_5N_3$. Nadeln aus Bzl. F. 176°; unl. in Soda, ll. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit tief braunroter, dann hell gelbbrauner Farbe. o-Toluidin liefert drei in Soda unl. Körper. — *Verb.* $C_{63}H_{55}O_5N_3$, sll. in A. F. 185°. Nadeln aus A. Färbt H_2SO_4 tief violettbraun, dann heller. — *Verb.* $C_{63}H_{48}O_3N_3$. Feine Nadeln aus Bzl. F. 208°. Zuerst l. in sd. A.; nach dem Umkrystallisieren aus A. swl. in Alkohol. — *Verbindung* $C_{21}H_{17}ON$ (*2-Amino-3-methyltritansäurelactam*, $(C_6H_5)_2{=}C{-}C_6H_3{\cdot}CH_3$?). Nadeln aus Bzl. F. 278°; unl. in sd. A. Färbt H_2SO_4 schwach gelb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 47—48. 1/6. Gießen. Chem. Lab. der Univ. Gießen.) POSNER

W. Ipatjew, W. Jakowlew und **L. Rakitin**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XV. *Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd.* Vf. gibt zunächst eine Literaturübersicht u. betont, daß seine Methode sich von ähnlichen anderer Forscher durch die Einführung zweier neuer Faktoren unterscheidet: den hohen Druck und das Nickeloxyd als Katalysator. — Das Prod. der vollen Hydrogenisation des Anthracens wird erst nach dreimaliger Bearbeitung erhalten. Nach der ersten Hydrogenisation bei 260 bis 270° erhält man 25 g Anthracen und 2 g Nickeloxyd (Druck: 100—125 Atm.) ein Gemisch von KW-stoffen, aus dem man *Tetrahydroanthracen*, $C_{14}H_{14}$, vom F. 103 bis 105° ausscheiden konnte. — Für die zweite Hydrogenisation wurde das Prod. der ersten der gleichen Behandlungsweise von neuem unterworfen. Es resultierte zumeist *Dekahydroanthracen*, $C_{14}H_{20}$; Tafeln vom F. 73—74°. — Zur dritten Hydrogenisation diente die letztere Verb.; man erhielt zunächst eine Fl. vom Kp. 272—277°, die der Formel des Perhydroanthracens entspricht. Aus 23 g Ausgangsmaterial erhält man 18 g reines Reaktionsprod. Aus der Fl. scheiden sich beim Stehen Krystalle von reinem *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, vom F. 88—89° aus. Es reagiert weder mit Brom, noch mit konz. Nitrierungsgemisch. Das nachbleibende fl. Prod. zeigt dieselben chemischen Eigenschaften, wie das feste; F. —3°. Über seine Struktur läßt sich augenblicklich nichts Bestimmtes sagen. — Neben den angegebenen festen und fl. Prodd. entstehen bei der stufenweisen Hydrogenisation gasförmige Verbb. unter Abscheidung von Kohle.

Hydrogenisation des Phenanthrens. Die Versuchstemperatur wurde in diesem Falle bis zu 400° gesteigert, ohne daß Zers. eingetreten wäre. Bei der ersten Hydrogenisation entsteht neben festem *Dihydrophenanthren*, $C_{14}H_{12}$, vom Kp. 310 bis 318°, *flüssiges Tetrahydrophenanthren*, dessen Pikrat in orangeroten Nadeln krystallisiert und den F. 105—106° hat. Die zweite Hydrogenisation gab *Oktohydrophenanthren*, $C_{14}H_{18}$, vom F. —4 bis —5°; es scheint kein einheitlicher Körper zu sein, trotz der theoretischen Ausbeute. Endlich resultiert bei weiterer Hydrogenisation *Perhydrophenanthren*, $C_{14}H_{24}$, vom Kp. 266—276°. Trotzdem das Prod. innerhalb weiter Grenzen sd., besteht es nur aus dem KW-stoff $C_{14}H_{24}$, wie die Analyse der einzelnen Fraktionen zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 996—1000. 13/4. [12/3.] St. Petersburg.) LUTZ.

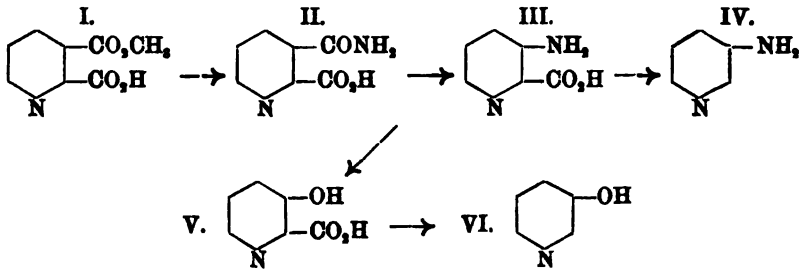
W. Ipatjew und **O. Philipow**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.* XVI. *Hydrogenisation aromatischer Äther, Ester und Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd.* Hydrogenisiert man *Phenyläther* bei 100 Atm. Wasserstoff-

Digitized by Google

druck während 10—12 Stdn. (t = 230°) in Ggw. von Nickeloxyd, so erhält man *Hexahydrobenzol*, *Hexahydrophenol* u. *Cyclohexyläther*, $C_6H_{11}\cdot O\cdot C_6H_{11}$, vom Kp. 275 bis 277°. Entsprechende Verss. zeigten, daß bei dieser Rk. zunächst eine Spaltung, hierauf die Hydrogenisation der Spaltungsprodd. und zum Schluß die Ätherbildung unter dem Einfluß von Nickeloxyd erfolgt. — *Phthalsäurediäthylester* im Hochdruckapp. unter ähnlichen Bedingungen bei 250, 300 u. 325° behandelt, liefert *o-Toluylsäure*, Phthalsäure, Methan u. CO_2 neben geringen Mengen von Benzoesäure nach der Gleichung: $C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 6H = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} + CO_2 + 2CH_4$.

Phthalsäure, in Form des Kaliumsalzes im Hochdruckapp. in Ggw. von Nickeloxyd bei 300° hydrogenisiert, liefert *trans-Hexahydrophthalsäure*, Methan u. Benzoesäure. Daß die Hydrogenisation nur in Ggw. von Nickeloxyd u. unter Druck stattfindet, konnte durch Parallelverss. leicht gezeigt werden. — Einen eigenartigen Einfluß übt die Natur des Kations bei der Hydrogenisation der *Benzoesäure* aus. Während nämlich das Natriumsalz in glatter Rk. vorzügliche Ausbeuten an *Hexahydrobenzoesäure*, $C_6H_{11}\cdot COOH$, liefert, erhält man bei Verwendung des Kaliumsalzes ungenügende Resultate. Auch geht die Hydrogenisation im letzteren Falle viel langsamer vor sich, als im ersten. Das hexahydrobenzoesaure Calcium, $(C_6H_{11}COO)_2Ca + 4^1/_2H_2O$, ist in W. wl. — Natriumbenzoat gibt im Gemenge mit Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck und 300° keine Hexahydrobenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1001—7. 13/4. [13/3.] St. Petersburg.) LUTZ.

Alfred Kirpal, *Über den Abbau des Chinolinsäure-β-esters.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **28**. 439; C. **1907**. II. 818.) Wie bei dem α-Methylester ist dem Vf. nun auch beim Chinolinsäure-β-methylester der Abbau geglückt, und zwar auf dem Weg Chinolinaminsäure (2), β-Aminopicolinsäure, β-Aminopyridin, β-Oxypicolinsäure und β-Oxypyridin. Zwischen der Neutralisation und der Diazotierung der



Aminopyridinsäuren zeigt sich ein gewisser Parallelismus, die γ-Stellung der NH_2-Gruppe übt in beiden Fällen eine spezifisch hemmende Wrkg. aus.

β-Aminopicolinsäure, $C_6H_6O_2N_2 + H_2O$ (III.); aus *Chinolinaminsäure (2)* (II.) u. alkal. Bromlauge; schwach gefärbte Tafeln, F. 210° (aus wenig W.) unter CO_2-Abspaltung und B. von β-Aminopyridin (IV.); läßt sich in Übereinstimmung mit H. MEYER (Monatshefte f. Chemie **23**. 942; C. **1903**. I. 296) glatt titrieren. — Cu-Salz; silbergraue, glänzende Nädelchen. — Die Säure läßt sich in saurer, wss. Lsg. leicht diazotieren; beim Verkochen entsteht *β-Oxypicolinsäure*, $C_6H_5O_3N$ (V.); farblose Prismen oder dreikantige Täfelchen (aus W.), F. 215°; gibt bei der trocknen Dest. β-Oxypyridin (VI.). (Monatshefte f. Chemie **29**. 227—32. 21/3. 1908. [19/12.* 1907.] Chem. Lab. der deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

M. Scholtz, *Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff*

Digitized by Google

und fünfwertigem, asymmetrischem Stickstoff. Das Auftreten beständiger, durch FF., Löslichkeit, Krystallform und optische Aktivität unterschiedener Stereoisomerer ist bisher nur bei solchen Piperidinderivaten mit 5wertigem asymm. Stickstoff festgestellt worden, die in α-Stellung zum *N*-Atom einen größeren Substituenten enthalten; offenbar handelt es sich hierbei in dem Sinne um eine Art „sterischer Hinderung", daß durch die Raumerfüllung dieses Substituenten der am benachbarten Stickstoff vorhandenen Atomgruppierung Stabilität verliehen wird. Wie Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3627; **38**. 593; C. **1904**. II. 1509; **1905**. I. 750. 1028; vgl. auch SCHOLTZ, PAWLICKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1289; C. **1905**. II. 1411), bereits nachgewiesen hat, scheint auch das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Stereoisomeren entstehen, von der Größe der Radikale abhängig zu sein. Um nun den Einfluß der α-Substituenten auch bezüglich der mehr oder weniger nahen Stellung zum N-Atom kennen zu lernen, hat Vf. nunmehr das *Verh. von analogen quartären α- und β-Pipecolinderivaten* miteinander verglichen, indem er das α- und *β-Methylpiperidin* äthylierte und dann Benzyljodid oder -bromid anlagerte. Hierbei wurden in allen Fällen identische Verbb. gewonnen; da nun ferner nach früheren Verss. des Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3015; C. **1901**. II. 1020) bei der Anlagerung von optisch aktivem Amyljodid an inaktives N-Methyl-α-pipecolin, trotzdem in der so dargestellten quartären Verb. sowohl C-, als auch N-Stereoisomerie möglich war, sich ebenfalls ein einheitliches Prod. bildete, so scheint die *Methylgruppe*, gleichgültig, ob sie direkt am asymm. N-Atom haftet oder als Substituent im Piperidinring auftritt, nicht genügenden Einfluß zu haben, um die Entstehung zweier beständiger Stereoisomerer zu sichern.

Zur *Darst. von reinem α-Picolin* wurde nach LADENBURG bei 128—134° sd. Rohpicolin in das $HgCl_2$-Doppelsalz verwandelt u. dieses bis zum konsanten F. 154° umkrystallisiert; die dann regenerierte Base hatte den korr. Kp. 129,5° und lieferte bei der Reduktion mit Na + A. ein *α-Pipecolin*, das nach der Reinigung über das Chlorhydrat (F. 205°) bei 118—119° sd. — Das mit C_2H_5Br + KOH bereitete *N-Äthyl-α-pipecolin*, $CH_2 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)$, wurde nach HOHENEMSER u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2520; C. **99**. II. 775) mittels Weinsäure gespalten; bei diesen Verss. krystallisierte jedoch — wahrscheinlich infolge geringer Differenzen in der Temperatur — zunächst das Bitartrat der *l*-Base (α_D = —98,3°) aus, während die Mutterlaugen das entsprechende Salz der *d*-Base lieferten, die im 1 dcm-Rohr + 48° drehte. — Die *l*-Base verwandelte sich mit Benzyljodid rasch in eine Krystallmasse von *N-Äthylbenzyl-β-pipecoliniumjodid*, $CH_3 \cdot C_5H_9(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot J$; Prismen aus A. + Ä. oder verdunstendem Wasser; F. 230°; sll. in W., A., Chlf.; $[\alpha]_D$ = —52,5°. — Das analoge, mit Benzylbromid dargestellte *Bromid*, $C_{15}H_{24}NBr$, war ebenfalls einheitlich, drehte aber nach rechts; Nadeln, F. 237°; sll. in W., A., Chlf.; $[\alpha]_D$ in absol. A. = +20°. — Ebenso entstand aus *inakt. N-Äthyl-α-pipecolin* mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br$ nur ein *inakt. N-Äthylbenzyl-α-pipecoliniumbromid* (F. 204°).

Auch das *β-Pipecolin* (Kp. 125—126°) setzte sich mit C_2H_5Br + KOH äußerst heftig um; das bei 145,5—146,5° sd. *N-Äthylderivat* wurde wiederum mit Weinsäure gespalten; das sich in Krystallen ausscheidende Bitartrat gehörte der *l-Base* an, die ein $D.^{17}$ = 0,8095 und ein $[\alpha]_D$ = —3,2° aufwies. — Da auch die nicht äthylierte Base nur ein spes. Drehungsvermögen von nur 3,98° hat, so scheint die Rotationskraft der β-Pipecolins und seiner Derivate durchgängig weit schwächer zu sein als das der entsprechenden α-Verbb. — Das *N-Äthylbenzyl-β-pipecoliniumjodid*, $C_{15}H_{24}NJ$, hatte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das α- Derivat und war ebenfalls einheitlich; Nadeln aus A. + Ä.; F. 174°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2005—9. 27/6. [2/6.] Greifswald. Pharm. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

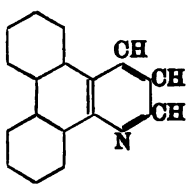
E. Besthorn, *Über das α-Chinolylphenylketon.* Der von BESTHORN u. IBELE

Digitized by Google

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361) beschriebene und als *α,α-Dichinolylketon*, $(C_9H_6N)_2CO$, aufgefaßte *rote* Chinolinfarbstoff kann die angegebene Konstitution nicht besitzen, da einerseits der Vers., ihn synthetisch durch *Dest. von chinaldinsaurem Calcium* zu erhalten, lediglich *Dichinolyl* ergab, und die im folgenden beschriebene Darst. des *α*-Chinolylphenylketons unter Berücksichtigung der Angaben von REMFRY u. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1007; C. **1908**. I. 1705) über das *γ*-Chinolylphenylketon erkennen läßt, diese Chinolylarylketone vollkommen farblos sind und auch keine Neigung zeigen, in Verbb. von Farbstoffcharakter überzugehen. — Trägt man $AlCl_3$ in eine Benzollsg. von *Chinaldinsäurechlorid* (vergl. das nachsteh. Ref.) ein und erwärmt 1—2 Stdn., so scheidet sich eine braune, sirupöse Doppelverb. ab, die nach vorsichtigem Zers. mit Eisstückchen u. Alkalisieren das *α-Chinolylphenylketon*, $C_9H_6N \cdot CO \cdot C_6H_5$, in reichlicher Menge, liefert. Blättchen aus Bzl.; F. 110—111°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2001—3. 27/6. [4/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

E. Besthorn, *Nochmals über das Chinaldinsäurechlorid*. Die verschiedene Wirkungsweise des frischen und des schon einmal mit Chinaldinsäure in Rk. gebrachten *Thionylchlorids* (BESTHORN, IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2330; C. **1906**. II. 437) hat sich nunmehr dahin aufgeklärt, daß das betreffende KAHLBAUMsche Präparat beträchtliche Mengen *Zinnchlorid* enthielt. Letzteres bildet mit *Chinaldinsäure* eine wl. Verb., die in $SOCl_2$ und organischen Solvenzien swl. ist und die S. deshalb der weiteren Einw. entzieht. Wendet man dagegen zinnfreies Thionylchlorid an, so erhält man in wenigen Minuten das wirkliche *Chinaldinsäurechlorid* als in absol. Ä. und Bzl. sll., ausgezeichnet krystallisierende Verb. vom F. 97—98°, deren Molekulargewichtsbest. auf die einfache Formel zutreffende Werte ergibt (vgl. auch BESTHORN, IBELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1236; C. **1904**. I. 1361). — Das von H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2488; C. **1905**. II. 636), sowie H. MEYER und TURNAU (Monatshefte f. Chemie **28**. 153; C. **1907**. I. 1588) als in organischen Solvenzien unl. amorphe Substanz vom F. 170° beschriebene „Chinaldinsäurechlorid" dürfte ebenfalls zinnhaltig sein. — Zum *Nachweis von Zinnchlorid in Thionylchlorid* kann man sich nach BAEYER des *Triphenylmethylchlorids* bedienen, das hiermit die in $SOCl_2$ mit gelber Farbe l., zuerst von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3818; C. **1902**. I. 44) erwähnte Doppelverb. liefert; noch charakteristischer ist die Reaktion mit *Tri-p-jodphenylmethylchlorid*, $(J \cdot C_6H_4)_3C \cdot Cl$ (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 590; C. **1902**. I. 821), da in diesem Fall eine fuchsinrote Färbung auftritt. — Das Thionylchlorid läßt sich vom Zinnchlorid durch Eintragen von Chinaldinsäure oder auch des weit billigeren Chinolins befreien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2003—4. 27/6. [4/6.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.) STELZNER.

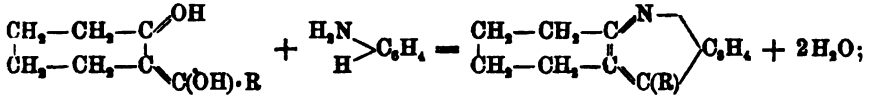
Friedrich Herschmann, *Über das 9,10-Phenanthrochinolin*. Da die SKRAUPsche Rk. auf Amine der Phenanthrenreihe bisher nicht übertragen war, hat Vf. das *9-Aminophenanthren* mit Glycerin u. H_2SO_4 unter Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel durch 4—5-stdg. Erhitzen auf 145—150° kondensiert. Ausbeute 4 g Rohprod. aus 6 g Amin. Das aus A. in Nadeln vom F. 174° krystallisierende *9,10-Phenanthrochinolin* der nebenstehenden Formel ist in organ. Solvenzien ll., in W. unl. — Nitrat, $C_{17}H_{11}N, HNO_3$. Krystalle aus A.; F. 240°. Das aus Aceton durch verd. HCl gefällte Chlorhydrat ist in A. sll., färbt sich bei 245° dunkel und schm. bei 248°. — Bei der *Kondensation des 2-Aminophenanthrenchinons mit Glycerin* entstand ein rotbrauner, in Essigsäure ll., in HCl und H_2SO_4 schwer l. Körper; von organ. Solvenzien nimmt ihn nur das Anilin, u.

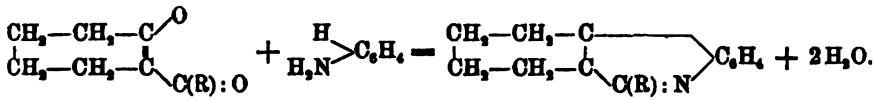


Digitized by Google

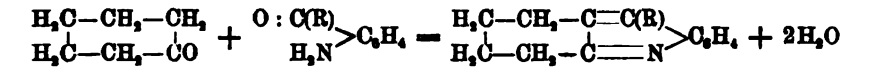
zwar mit intensiv roter Farbe, auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1998—2000. 27/6. [6/6.] Berlin.) STELZNER.

W. Borsche, *Über Tetrahydroacridin und eine neue Acridinsynthese.* Wie Vf. (LIEBIGs Ann. **359**. 49; C. **1908**. I. 1548) nachgewiesen hat, lassen sich die aus Arylhydrazonen hydroaromatischer Ketone leicht darstellbaren Tetrahydrocarbazole durch Dest. über PbO zu Carbazolen dehydrieren; die Erwartung, daß die *Cyclohexanone* in ähnlicher Weise auch als *Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Acridinen und Phenanthridinen* verwertbar sein würden, wenn man sie an Stelle der aliphatischen Ketone zu den mit diesen bereits durchgeführten Chinolinsynthesen verwendete und den dabei resultierenden Tetrahydrodibenzopyridinen wie oben angegeben 4 Atome H entzog, hat sich erfüllt. — In Gemeinschaft mit **H. Tiedtke** und **W. Rottsieper** durchgeführte Verss. zeigten, daß bei der *Kondensation von α-acylierten Cyclohexamethylenketonen mit Arylaminen* sich gewöhnlich nur schwer trennbare *Gemische von hydrierten Acridinen und Phenanthridinen* bilden:

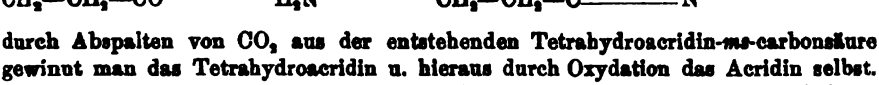




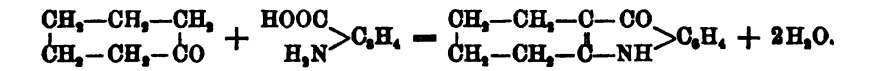
Ausschließlich zu Tetrahydroacridinen führen dagegen die *Kondensationen von aromatischen o-Aminoaldehyden und -ketonen mit solchen hydroaromatischen Ketonen, die neben dem Carbonyl eine Methylengruppe haben:*



und die der PFITZINGERschen Cinchoninsäuresynthese nachgebildete, bei mehrstündigem Erwärmen des *Cyclohexamethylenketons mit Isatin* + konz. Alkali eintretende Rk.:



durch Abspalten von CO_2 aus der entstehenden Tetrahydroacridin-*ms*-carbonsäure gewinnt man das Tetrahydroacridin u. hieraus durch Oxydation das Acridin selbst. *Tetrahydroacridon* entstand, wie später ausführlicher beschrieben werden soll, beim Erhitzen von *Anthranilsäure* mit *Cyclohexanon:*

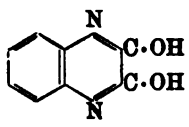


Zur Gewinnung von *Tetrahydroacridin* kann man *o-Aminobensaldehyd* u. Cyclohexanon zunächst einige Zeit auf 100°, dann auf 130° erhitzen oder auch durch 24-stdg. Stehenlassen in alkoh. Lsg. unter Zusatz einiger Tropfen 10%ig. NaOH kondensieren. Charakteristisch angeordnete Täfelchen aus Lg.; F. 54,5—55°. — Pikrat. Gelbe, sich beim Erhitzen dunkel färbende Nädelchen aus A.; F. 208 bis 209°. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Bräunlichgelbe Nädelchen aus A. + etwas HCl; F. 233—235°. — Au-Salz, $3\,C_{13}H_{13}N \cdot HCl, 2\,AuCl_3$. Gelbes, bei 156—158° schm. Krystallpulver aus HCl-haltigem A. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{13}N, CH_3J$. Gelbes

Digitized by Google

Krystallpulver aus A. + Ä.; F. 202—204° nach voraufgehendem Sintern. — Die *Tetrahydro-ms-acridincarbonsäure* entstand bei 24-stdg. Erwärmen von Cyclohexanon mit *Isatin* in A. bei Ggw. von 33%ig. KOH, Abfiltrieren der durch W. fällbaren, harzigen Nebenprodd. u. Zufügen von Essigsäure zu 90% der Theorie. Blättchen aus A.; F. 284—286° unter Gasentw.; ll. in verd. SS. und Ammoniak. Das Chlorhydrat fällt aus h. HCl in Nadeln vom F. 233° aus, die beim Aufbewahren HCl verlieren. — Bei kurzem Erhitzen über den F. geht die S. unter CO_2-Abspaltung in *Tetrahydroacridin* über. — Letzteres wird, ebenso wie seine *ms*-Carbonsäure, bei langsamem Dest. über Bleioxydasbest im CO_2-Strom zu *Acridin* dehydriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2203—8. 27/6. [15/6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

O. Hinsberg, *Notiz über Oxychinoxaline.* Unter den Namen Dioxyäthenylphenylendiamin, Dioxychinoxalin und Phenylenoxamid sind 5 Verbb. $C_8H_6O_2N_2$ bekannt, welchen auf Grund ihrer B. dieselbe Strukturformel zugeschrieben wird. Indessen ist die Identität nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen, wohl zum Teil wegen mangelnder Angaben über den F., der über 400° liegt. Zur Klärung der Frage macht Vf. einige Mitteilungen. — Die Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 784 von HINSBERG und POLLAK gemachte Angabe, das von ihnen dargestellte *Dioxychinoxalin* sei mit dem von BLADIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 674) beschriebenen Prod. identisch, hat sich als irrtümlich erwiesen, da nur letztere Verb. mit 1 Mol. H_2O krystallisiert. — Dagegen ist erstere Substanz sicher identisch mit dem *Phenylenoxamid* von R. MEYER und SEELIGER und mit dem von MOTYLOWSKI; ebenso stimmt sie mit dem *Dioxyäthenylphenylendiamin* von ASCHAN überein. Die genannten 4 Verbb. sind wegen ihrer chemischen Eigenschaften als Dioxychinoxalin zu bezeichnen und besitzen nebenstehende Formel. — Vf. antwortet auf eine Bemerkung MOTYLOWSKIs. Das von letzterem Autor beschriebene Oxydationsprod. des Oxydihydrochinoxalins vom F. 269° ist wahrscheinlich identisch mit dem 2-Oxychinoxalin des Vfs. (F. 265°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2031—33. 27/6. [9/6.] Freiberg i. B.) JOST.



L. Hugounenq und **A. Morel**, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Proteinstoffe. Neue Methode zur Hydrolyse mit Hilfe von Fluorwasserstoffsäure.* Nach den Erfahrungen der Vff. haften den jetzt gebräuchlichen Hydrolysierungsmitteln, wie Barytwasser, H_2SO_4 und HCl, sehr viele Mängel an. Als vorzügliches Mittel zur Spaltung der Proteinstoffe hat sich 20—25%ig. HF bei Wasserbadtemp. erwiesen. Die Hydrolyse wird in Bleigefäßen mit Bleirückflußkühler ausgeführt. Die Erhitzungsdauer schwankt zwischen 48 und 100 Stdn., je nach der Beständigkeit der Substanz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1291—93. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Zd. H. Skraup, *Über Desaminoproteine.* Der Vf. gibt eine Charakteristik der von ihm und seinen Schülern aus Casein, Glutin, Ovalbumin, Globulin u. Edestin mit HNO_2 erhaltenen Desaminoproteine u. der Schlüsse, welche die Desamidierung auf die Anordnung der Spaltprodd. in den betreffenden Proteinen selbst zuläßt (vgl. darüber auch Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 91; C. **1908**. I. 1709). Im Bau der Proteine, in welchem sich zweifellos sterische Hinderungen geltend machen werden, dürften solche betreffs der freien NH_2-Gruppe des Lysins (in manchen auch des Arginins) nicht bestehen, u. diese beiden Spaltprodd. dann für chemische Agenzien zugänglicher und mehr an der Oberfläche des Proteins anzunehmen sein. Wahrscheinlich gilt KOSSELs Annahme, nach welcher der Argininrest den Kern der

Digitized by Google

Proteine bildet, für die meisten der bisher vom Vf. mit HNO_2 behandelten *Proteine* nicht. (Biochem. Ztschr. **10**. 245—48. 26/5. [17/4.] II. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) BLOCH.

J. Dugast, *Über eine Änderung der Eigenschaften des Glutens in Gegenwart von schwefliger Säure.* Nach einer Desinfektion pestverdächtiger Schiffe durch SO_2-Gas war von den Besitzern der Mehl- und Griesladungen darüber geklagt worden, daß durch diese Räucherung mit SO_2 das Mehl und der Gries ihr Gluten verloren hätten. Nachprüfungen ergaben, daß in der Tat bei der üblichen Glutenbest. weniger W. zur Pastenbildung notwendig war, daß diese Paste leicht zerriß und ihre Elastisität verloren hatte, und daß schließlich beim Waschen das Gluten an der Haut festklebte, so daß es nicht gesammelt werden konnte. Diese Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Glutens waren keine vorübergehenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1287—88. [15/6.*].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

J. Weisberg, *Über eine in verdorbenen Rüben aufgefundene linksdrehende Substanz.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 505—8. Juni. — C. **1908**. II. 79.) MEISENHEIMER.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über einige japanische Pflanzenöle.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 140—43. 167—70. — C. **1908**. I. 1937.) ROTH-Cöthen.

Roure-Bertrand fils, *Über die Verteilung der Riechstoffe innerhalb der Pflanzen.* Aus einer Reihe früherer Unterss. geht hervor, daß es recht verschiedenartige Ursachen sind, welche die Verteilung der Riechstoffe innerhalb der einzelnen Organe einer Pflanze regeln und die Ansammlung dieser Substanzen an diesem oder jenem Punkt der betreffenden Pflanze zur Folge haben. Nach CHARABOT bilden sich die Oxydationsprodd. der Alkohole besondern gern in den Blüten, also sollte das äth. Öl der Blütenstände den höchsten Gehalt an Aldehyden oder Ketonen aufweisen. Andererseits findet aber eine Wanderung der Riechstoffe von den grünen Pflanzenteilen zur Blüte statt, und zwar sind es gerade die relativ ll. Anteile des Öles, die in dieser Weise ihren Weg durch die Pflanze finden. Die gemeinsamen Wrkgg. der Zirkulation und der chemischen Umwandlungen werden aber besonders dann zutage treten, wenn die Aldehyde und Ketone des in Betracht kommenden Öles verhältnismäßig ll. Substanzen sind. In diesem Falle, z. B. beim Verbenaöl, wird das Öl der Blütenstände merklich reicher an Aldehyden sein als dasjenige der Blätter. Sind aber die Aldehyde oder Ketone des Öles verhältnismäßig wl., z. B. beim Absinthöl, so werden die Wrkgg. der Zirkulation auf die Zus. des Öles in den einzelnen Organen sich im entgegengesetzten Sinne äußern wie die Folgen der sich in der Blüte vollziehenden chemischen Veränderungen.

Daß die Erscheinungen der Verteilung der einzelnen Bestandteile nach ihrer relativen Löslichkeit, infolge ihres Vorherrschens, keineswegs stets den Einfluß, den die in der Substanz sich abspielenden chemischen Vorgänge ihrerseits auf die in Rede stehenden Wanderungen ausüben, verdecken, zeigen die bei der Pfefferminzpflanze erhaltenen Resultate. Vergleicht man das bei der Wasserdampfdest. der *Pfefferminzpflanze* im kondensierten W. nicht gel. Öl mit dem darin gel., so zeigt sich, daß ersteres reicher an Estern und Menthon, aber ärmer an freiem Menthol und Gesamtmenthol ist als letzteres. Die relativ wl. Bestandteile sind also die Ester und das Menthon. Da aber nach CHARABOT das äth. Öl der Blüte reicher an Menthon ist als das Öl der Blätter, so muß sich in Anbetracht der Wanderung des relativ ll. Menthols vom Blatt in die Blüte in der letzteren ein Teil des Menthols

Digitized by Google

in Menthon umgewandelt haben. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [2] 7. 3—9. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

M. Greshoff, *Vorübergehende Anwesenheit von Blausäure im Farn.* In den jungen Blättern von *Pteris aquilina L.* ließen sich 0,02—0,056% Blausäure nachweisen; dieselbe ist an Benzaldehyd gebunden, und diese Verb. wird durch ein gleichzeitig anwesendes Enzym rasch und vollständig gespalten. Durch Behandlung des jungen Blattes mit sd. A. läßt sich ungespaltenes *Pterisamygdalin* gewinnen; dasselbe hat Glucosidcharakter, entwickelt mit Emulsin HCN und unterscheidet sich von Amygdalin durch größere Löslichkeit in Ä.-A. — Im ausgewachsenen Pterisblatt kommt HCN nicht mehr vor. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 770—73. 27/6. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Wl. Butkewitsch, *Zur Frage über die Umwandlung der Stärke in den Pflanzen und über den Nachweis der amylolytischen Enzyme.* Behandelt man *Stärke* enthaltende Zweige verschiedener Baumarten (z. B. Morus alba oder Sophora japonica) bei Ggw. von Feuchtigkeit mit Toluol oder Chlf., so wird die in der Rinde und im Holze gespeicherte Stärke gelöst. Da die Lsg. von einer Zuckeranhäufung begleitet ist, kann sie nicht durch Erhöhung der Atmungsintensität erklärt werden, sondern ist wahrscheinlich durch eine Abschwächung der synthetischen Tätigkeit der Plastiden bedingt. Eine ähnliche Erscheinung wird durch Erhöhung der Temp. auf 60—70° hervorgerufen; die Lsg. der Stärke und B. reduzierender Zucker findet alsdann in der Rinde sehr schnell statt. Bei 80° verschwindet die Stärke gleichfalls schnell, doch entstehen dabei hauptsächlich mit Jod sich violett färbende, dextrinartige Substanzen. Letzterer Fund beweist, daß die Lsg. der Stärke nicht auf eine Säurewirkung, sondern auf die Ggw. eines *amylolytischen Enzyms in der Rinde* zurückzuführen ist.

Sowohl getrocknete und zerriebene Rinde, als auch wss. Auszüge daraus verflüssigen bei 50° Stärkekleister rasch; dabei verschwindet nach einiger Zeit die Stärkereaktion, und die Fl. reduziert dann FEHLINGsche Lsg. Durch A. wird aus dem wss. Auszuge ein sehr aktives Präparat des *diastatischen Enzyms* gefällt. Die Rinde selbst und der wss. Auszug haben die Fähigkeit, Maltose zu invertieren; durch die Fällung mit A. geht diese Eigenschaft, offenbar infolge Zerstörung der *Maltase*, verloren. — Die Beobachtung der Auflösung der in den Pflanzengeweben enthaltenen Stärke bei 60—70° gibt eine bequeme Methode zum Auffinden des diastatischen Enzyms, welche sich wegen der Vollkommenheit der Verzuckerung sogar zu quantitativen Stärkebestimmungen eignen dürfte. Nach der gleichen Methode läßt sich die Ggw. von Diastase auch in Blättern u. in Holz leicht nachweisen. Die Auflösung der Stärke im Holz ging nicht zu Ende; doch erreichte die Quantität des gebildeten Zuckers bei einem Vers. mit Sophoraholz 10% der angewandten Holzmasse. Besonders reich an Diastase sind die Rinden einiger Papilionaceen (z. B. Caragana arborescens), welche dem Malz nur wenig nachstehen und sich vielleicht zu technischer Verwendung eignen. — In der stark diastasehaltigen, während der Frühlingsperiode der Stärkeauflösung genommenen Rinde kann beim Einlegen in Zuckerlösung von neuem reichliche Stärkespeicherung erzielt werden. Legt man stärkehaltige Rinde in Zuckerlösung unter Zusatz von Chlf., so bleibt die Stärkemenge nahezu unverändert; augenscheinlich verhindert der Zucker den Lösungsvorgang. Ob das amylolytische Enzym auch an der Synthese der Stärke beteiligt ist, ist noch nicht genügend sichergestellt. (Biochem. Ztschr. 10. 314—44. 23/6. [21/4.] Novo-Alexandria. Pflanzenphysiolog. Lab. des Inst. für Land- u. Fortwirtschaft.) MEISENHEIMER.

Digitized by Google

Fred W. Morse, *Der Einfluß der Temperatur auf die Atmung der Äpfel* Verss. des Vfs. zeigen, daß bei Tempp. zwischen 0 und 20° *chemische Veränderungen der Äpfel infolge der Atmung* reichlich den doppelten, zuweilen sogar den dreifachen Umfang annehmen, wenn die Temp. um 10° steigt. Bei Sommertemp. verläuft der durch die Atmung veranlaßte Stoffwechsel 4—6-mal so schnell als bei der Lagerung der Äpfel in Kühlräumen. Aber auch bei niedrigen Tempp. ist die Haltbarkeit keine unbegrenste, weil die Atmung und die durch diese veranlaßte Zerstörung der Zellgewebe nicht vollkommen aufgehoben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 876—80. Mai. Durham. New-Hampshire Agr. Exp. Station.) ALEXANDER.

Lawrence J. Henderson und **O. F. Black**, *Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Natriumdicarbonat, Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat bei Körpertemperatur.* In einer früheren Abhandlung war festgestellt worden (Amer. Journ. Physiol. **18**. 250; C. **1908**. I. 1190), daß Gleichgewichtslsgg. von Kohlensäure, Natriumdicarbonat, Natriummono- u. -diphosphat innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches vollkommen neutral sind. Bei der großen Bedeutung dieser Verhältnisse zur Erklärung der Neutralität von Körperflüssigkeiten wurde die Unters. auf die Temp. von 37,5° ausgedehnt. Der Theorie entsprechend muß in der Gleichgewichtslsg. $[H^{\cdot}] = k_1 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = k_2 \frac{H_2CO_3}{NaHCO_3}$ sein. Bei 18° war $k_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $k_2 : 3{,}8 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden. Aus den thermischen Größen läßt sich berechnen, daß bei Körpertemp. $K = \frac{k_2}{k_1} > \frac{3{,}8}{2{,}5}$ ist. Tatsächlich wurde auch für verschiedene Partialdrucke von CO_2 K konstant, im Mittel = 3,3 gefunden Zur experimentellen Unters. des Gleichgewichtes wurde CO_2 oder ein bekanntes Gemenge von CO_2 und Luft durch eine Lsg., die abgemessene Mengen von $NaHCO_3$ u. Na_2HPO_4 enthielt, geleitet und der Gesamtgehalt der Lsg. an CO_2 nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 420—26. 1/5. Lab. of Biological Chem. HARVARD Medical School.) SACKUR.

Lawrence J. Henderson, *Die Theorie der Neutralitätsregulierung in lebenden Organismen* (vgl. vorst. Referat u. Amer. Journ. Physiol. **21**. 173; C. **1908**. I. 1359). Es war gezeigt worden, daß solche Lsgg. bei Konzentrationsänderungen am besten die Neutralität bewahren, bei denen die Dissoziationskonstante der S., dividiert durch den Dissoziationsgrad des gelösten Salzes, gleich der Wurzel aus der Dissoziationskonstante des W. ist, und daß gemischte Lsgg. von Dicarbonaten u. Mono- und Diphosphaten dieser Bedingungen genügen. Der Gehalt an diesen Salzen bedingt offenbar die nahezu neutrale *Reaktion des Blutes*, starke Konzentrationsänderungen werden durch die Tätigkeit der Niere und die Konstanterhaltung des CO_2-Partialdruckes verhütet. Die thermodynamische Betrachtung und die Erfahrung lehren, daß in solchen Lsgg. der Gehalt an $H^{\cdot}$-Ionen bei steigender Temp. nur unwesentlich vermehrt wird. Da sich aber die Dissoziationskonstante des W. mit wachsender Temp. stark verändert, so wächst der OH'-Gehalt, bezw. die alkal. Rk. der Lsg. mit steigender Temp. Messungen der $H^{\cdot}$-Konzentration im Blut mittels der Wasserstoffelektrode beweisen dies. Ferner folgt, daß die Alkalität des Blutes bei normaler Temp. etwa dreimal so groß ist, wie gewöhnlich angenommen wird, und bei hohem Fieber um etwa $^1/_4$ wächst. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 427—48. 1/5. Lab. of Biological Chem. HARVARD Medical School.) SACKUR.

J. T. Willard, *Über das Vorkommen von Kupfer in Austern.* Das Auftreten von Erkrankungen nach dem Genuß von Austern gab die Veranlassung, 2 Proben von *Austern* zu untersuchen. Vf. fand, daß beide Proben *Kupfer* enthielten. Der

Digitized by Google

Cu-Gehalt der einen Probe betrug 0,0437% der feuchten oder 0,302% der trockenen Substanz, bei der anderen Probe 0,0324, bezw. 0,211%. In der folgenden Saison hat Vf. 34 verschiedene Austernsorten untersucht. In allen Proben wurde Kupfer gefunden. Der Gehalt schwankte von 0,0008—0,0164%, auf feuchte Substanz berechnet, oder von 0,006—0,170% der Trockensubstanz. Es scheint demnach, daß Cu ein normaler Bestandteil der Austern ist. Die bedeutend größeren Mengen, die in den beiden zuerst untersuchten Proben gefunden wurden, dürften als anormale anzusehen und durch besondere Verhältnisse bedingt sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, besonders bei empfindlichen Individuen, Cu-reiche Austern zu Erkrankungen Veranlassung geben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 902—4. Mai. Manhattan. Kansas State Agr. College.) ALEXANDER.

David Hooper, *Das Fett des Himalaya Bären* (*Ursus torquatus Wagner*). Die Unters. zweier Proben indischen *Bärenfettes* ergab nachstehende Konstanten:

	Nr. I.	Nr. II.
$D.^{60}$	0,9013	0,9007
F.	37,5	34,5
Säuregehalt	13,8	33,19
Verseifungszahl	203,8	204,25
Jodzahl	52,77	62,80
REICHERT-MEISSLsche Zahl . .	0,93	0,86.

Die abgeschiedenen Fettsäuren hatten nachstehende Werte:

Prozentgehalt	94,78	93,81
F.	42	40
Verseifungszahl	205,64	207,37
Jodzahl	57,28	62,98.

Die Fette zeigten keine trocknenden Eigenschaften. Die Farbe ist gelblichweiß, der Geruch ist ranzig; die Konsistenz grieselig weich. Über die Bleisalze ließen sich die Fettsäuren trennen in Olein- u. Stearinsäure. Das Fett des schwarzen Bären zeigt in seiner Zus. große Ähnlichkeit mit dem Schweineschmalz. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 803—4. 20/6.) BRAHM.

A. Albu, *Über den Aschengehalt einiger Sekrete und Exkrete des Körpers* (*Magensaft, Fäces und Sperma*). Vf. gibt Aschenbestst. dieser normalen Sekretionen und Exkretionen des Menschen. Beim Magensaft findet er in einem Falle von extremer Hyperchlorhydrie u. Hypersekretion u. in einem Falle von Fistelsekretion (BICKELsche Versuchsperson mit Ösophagusstriktur) annähernd übereinstimmende Zahlen für Cl, K_2O u. Na_2O. Große Schwankungen in der Ausscheidung jedes einzelnen Bestandteiles zeigt die Kotasche, für deren Best. ein modifiziertes Verf. (vgl. Original) angewendet wurde, doch liegen diese Schwankungen immerhin zwischen bestimmten Grenzen nach unten u. oben. Dieses Verhalten ist nach der Ansicht des Vf. dadurch bedingt, daß vielleicht der größte Teil der Kotasche nicht aus den Nahrungsresten, sondern von der Darmwand stammt. Damit steht auch im Zusammenhang, daß das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile der Kotasche zueinander ein ziemlich regelmäßiges ist. Die Aschenanalyse des Spermas lieferte Zahlen, die von den von SLOWZOFF (Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 358; C. **1902**. II. 528) gefundenen beträchtlich abweichen. Dies gilt namentlich für den Gehalt von Ca, der bedeutend geringer gefunden wurde. Die auf den hohen Zahlen SLOWZOFFs basierenden Anschauungen BUNGEs über die Ursachen des großen Kalkbedürfnisses werden somit durch das Analysenergebnis des Vf. nicht gestützt.

Digitized by Google

(Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 17—27. 29/5. Berlin. Chem. Abt. d. path. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Carpiaux, *Beitrag zum Studium der Assimilation des Phosphors und des Kalkes im Embryonalleben des Hühnchens.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Bull. de l'Agriculture **1903**. 200; C. **1903**. II. 58) wurde der Gehalt des Hühnereies an Ca und an organisch und anorganisch gebundenem P in verschiedenen Stadien der Bebrütung bestimmt. Es zeigte sich, daß im Laufe der Entw. des Embryos der Gehalt des Eiinhaltes an Ca und an anorganisch gebundenem P zunimmt, wogegen der Gehalt an Lecithin in entsprechender Weise abnimmt. Wie ferner aus den ausgeführten Analysen hervorgeht, verwendet das Hühnchen zum Aufbau seines Körpers lediglich den im Eiinhalt in Form von Lecithin enthaltenen P, wogegen der in der Schale enthaltene P nicht in Anspruch genommen wird; dagegen liefert die Schale mehr als 80% des erforderlichen Kalkes. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 283—95. 15/5. [7/3.*] Gembloux. Chem.-bakter. Staatsinst.) HENLE.

Erich von Knaffl-Lenz, *Über die Beziehungen zwischen Lipoidverflüssigung und Cytolyse.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Die Zellmembran des Seeigels (Strongylocentrotus purpuratus) besteht nicht aus einem fettähnlichen Körper, ein solcher kann auch nicht ein wesentlicher Bestandteil derselben sein. Vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, daß sie nur aus wenig oder gar nicht quellbarem Eiweiß besteht. — Das Protoplasma ist reich an Lipoiden, es ist wahrscheinlich der Hauptsache nach eine Emulsion aus diesen u. Proteinen. Jeder physikalische und chemische Eingriff, der imstande ist, die Lipoide zu verflüssigen, ruft Cytolyse des Eies hervor. Das Protein des Eies kann nur dann wesentlich quellen oder sich lösen, wenn der Aggregatzustand der Lipoide durch chemische oder physikalische Agenzien verändert wurde. Der Mechanismus der Cytolyse besteht darin, daß die Lipoide verflüssigt werden, und hierauf das lipoidfreie Protein durch Wasseraufnahme quillt oder sich löst, wobei die Zellmembran in den meisten Fällen vollständig erhalten bleibt. Sämtliche Agenzien, die imstande sind, die Protoplasmaproteide zu verflüssigen, also das Eiweiß zu cytolysieren, regen bei kurzer Einw. und geeigneter Konzentration dasselbe zur Membranbildung an. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 279—292. 2/6. HERZSTEIN Research Lab. of the Univ. of California. Berkeley.) RONA.

Dimitri Pletnew, *Vergleichende Ausnutzungsversuche an normalen und habituell obstipierten Menschen.* Die Beobachtungen des Vfs., sowie anderer Autoren sprechen dafür, daß der Kot habituell Obstipierter ärmer an verschiedenen Bestandteilen ist, als der der Normalen. Es bleibt fraglich, ob diese Resultate auf verminderte Sekretion zurückzuführen sind oder auf bessere Ausnutzung der Nahrung. Vf. hält eine verminderte Sekretion als die wahrscheinlichere Ursache der verminderten Kotbildung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 5. 186—93. 29/5. Berlin. II. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Paul Knapp, *Experimenteller Beitrag zur Ernährung von Ratten mit künstlicher Nahrung und Zusammenhang von Ernährungsstörungen mit Erkrankungen der Conjunctiva.* Ratten werden längere Zeit mit einheitlichen, künstlichen Nahrungsstoffen (Ovalbumin, Casein, Nucleinsäure), sowie mit einem Gemenge dieser verschiedenen Stoffe ernährt. Bei den Ratten, die in ihrem Nahrungsgemisch nur einzelne Eiweißkörper, Fett, Kohlehydrate und Salze bekamen, zeigte sich gegen das Ende ihres Lebens eine Neigung zu starker Conjunctivitis. Ratten, die mit komplizierteren künstlichen Gemischen oder mit natürlicher Nahrung gefüttert werden, zeigen derartige Katarrhe nur ausnahmsweise und dann in geringerem

Digitized by Google

Grade. Vf. vermutet deshalb, daß nicht nur die allgemeine Körperschwäche, sondern auch die Art der Nahrung für derartige Conjunctividen prädisponierend wirken kann. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 147—69. 29/5. Basel. Lab. d. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Peter Rona und **Leonor Michaelis**, *Untersuchungen über den parenteralen Eiweißstoffwechsel. II.* Wurde einem im N-Gleichgewicht befindlichen Hund an einzelnen Tagen ein Teil des Nahrungs-N durch subcutan injiziertes Pferdeserum-N ersetzt, so wurde das N-Gleichgewicht nur unbedeutend ungünstiger. Aus dem Gesamtverlauf der N-Kurve kann auf eine dem per os zugeführten fast entsprechende Verwertung des parenteral zugeführten, körperfremden Eiweißes geschlossen werden. Vergiftungserscheinungen infolge der Injektion körperfremden Eiweißes traten nicht auf. Mittels der biologischen Rk. ließ sich das Pferdeeiweiß noch sehr lange im Blute kreisend nachweisen. — Bei einem Hungerhunde wurde die Einspritzung von körpereigenem Serum von keiner Erhöhung der N-Ausscheidung begleitet. — Eine namhafte Vermehrung des ausgeschiedenen Stickstoffs verursachten hingegen subcutane Injektionen von Casein, die auch in einer Mehrzahl der Fälle von einer ödematösen Anschwellung der Milchdrüsen begleitet waren. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 406—18. 6/6. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Leo Hess und **Paul Saxl**, *Die Einwirkung des Arsens auf die Autolyse.* Durch Best. des N-Gehaltes der l. N-Verb. in verschiedenen Organ-(Leber)-Portionen wird festgestellt, daß das As einen hemmenden Einfluß auf die autolytische Zellfunktion besitzt. Die Hemmung macht sich namentlich in den ersten Phasen der Autolyse geltend u. ist auch bei hochgradiger Verdünnung noch deutlich erkennbar. Vf. betrachtet die hemmende Wrkg. des As als negative Katalyse. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 89—93. 29/5. Wien. I. Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

Erich Harnack, *Über die Wirkung des Physostigmins auf muskuläre Organe.* Mit Beziehung auf die Verss. von H. WINTERBERG (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **4**. 636—57; C. **1908**. I. 750. Frühere Unterss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **5**. 418) hatten Vf. zu dem Schlusse geführt, daß das Physostigmin, was seine Wrkg. auf Organe mit kontraktilen Elementen (Herz, Iris, Darm, willkürliche Muskeln) anbelangt, auf die lebende glatte und quergestreifte Muskelfaser selbst einwirkt. Vf. bringt nun die Frage zur Erwägung, ob die Physostigminwirkung nicht doch als Nervenwirkung zu betrachten sei. Nach seiner Auffassung (vgl. Original) ließe sich eine solche Anschauung mit den bestehenden Tatsachen sehr wohl in Einklang bringen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 194—203. 29/5. Halle a. S.) GUGGENHEIM.

Joh. Biberfeld, *Pharmakologische Studien über einige Pyrazolonderivate.* An Kaninchen, an denen experimentell (durch Injektion von Heuinfus, durch ARONSOHN-SACHSschen Gehirnstrich) Fieber erzeugt worden war, prüft Vf. die antipyretische Wrkg. einiger Pyrazolonderivate im Vergleich zu Antipyrin und Pyramidon, von denen sie sich durch die mannigfaltigsten Substitutionsverschiedenheiten unterschieden. Sämtliche geprüften Substanzen zeigten sich für eine therapeutische Verwendung höchstens gleich, meistens weniger geeignet als die beiden gebräuchlichen Antipyretika. Entweder waren die antipyretischen Eigenschaften sehr schwach oder die begleitenden toxischen Nebenwrkgg. zu intensiv. Folgende Präparate waren untersucht worden: *Am 1-Phenylkern substituierte Derivate des Antipyrins und Pyramidons:* m-Aminoantipyrin und m-Acetylaminoantipyrin. p-Dimethylaminoantipyrin (1-p-Dimethylaminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon) und 1-p-Acetylaminophenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon). Dimethylaminopyramidon (1-p-Dimethylamino-

Digitized by Google

phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon). Ferner: Methylantipyrin (1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-diäthylaminomethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-dimethylaminomethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-diäthylaminomethyl-5-pyrazolon. Ferner *hydroxylierte Methylantipyrine:* 1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-methylol-5-pyrazolon und dessen Benzoyl-, Salicyl- und Acetylsalicylester. Aminobenzoylester (1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-p-aminobenzoylmethylol-5-pyrazolon). Ferner *Ortsisomere des Antipyrins und Pyramidons:* 1-Phenyl-2,4-dimethyl-5-pyrazolon, 1,2-Dimethyl-3-phenyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-dimethylamino-3-pyrazolon. Ferner *höhere Homologe des Pyramidons:* Dimethylaminoantipyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-diäthylamino-5-pyrazolon), 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-diäthylamino-5-pyrazolon). Ferner *Iminopyrine* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 380; C. **1903**. II. 1190): Benzoyliminopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-benzoyliminopyrin) und dessen HCl-Salz, Antipyriliminopyrin (1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-antipyriliminopyrin) und Methylantipyriliminopyrin und ihre HCl-Salze. Ferner: Antipyriliminodiäthylbarbitursäure, Bisantipyrilpiperasin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4046; C. **1906**. I. 469) u. Thiobisantipyrin u. Piperydilantipyrin. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 28—42. 29/5. Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Lebedew, *Auftreten von Formaldehyd bei der zellfreien Gärung.* Bei kinetischen Verss. über die Zuckergärung mit Hefepreßsaft wurde beobachtet, daß regelmäßig nach beendeter Gärung eine beträchtliche Absorption des gebildeten CO_2 eintrat. Die erste Annahme, daß dabei aus A. u. CO_2 in reversiblem Prozeß Zucker aufgebaut werde, fand im Experiment keine Stütze. Dagegen konnte mit Hilfe verschiedener Rkk. im vergorenen Saft die Ggw. geringer Mengen von *Formaldehyd* nachgewiesen werden, welcher vielleicht durch Reduktion des CO_2 entstanden ist. (Biochem. Ztschr. **10**. 454—57. 23/6. [18/5.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Hans Pringsheim, *Über die Unterdrückung der Fuselölbildung und die Mitwirkung von Bakterien an der Bildung höherer Alkohole bei der Gärung.* 1. Unterdrückung der Fuselölbildung. Wie früher bei Laboratoriumsverss. (Biochem. Ztschr. **3**. 121; C. **1907**. I. 1061), so konnte nunmehr auch in der Praxis in der Weender Brennerei mit Maischen aus Roggen, Mais und Malz festgestellt werden, daß ein Zusatz von Ammoniumsulfat zu der gärenden Lsg. die *Fuselölbildung* zurückdrängt, und zwar wurde durch eine Gabe von 500 g Ammoniumsulfat auf einen Bottich von 2000 l die Fuselölgewinnung von 5 auf 2 l eingeschränkt. Eine regelmäßige Steigerung der Alkoholausbeute durch den Zusatz des Ammoniumsulfats konnte nicht beobachtet werden. — 2. Mitwirkung von Bakterien an der B. höherer Alkohole bei der Gärung. In dem Fuselöl der Weender Brennerei fanden sich neben den regelmäßig im Fuselöl vorkommenden Alkoholen stets beträchtliche Mengen von *Isopropylalkohol* und *n-Butylalkohol*, deren B. zweifellos auf die Tätigkeit von *Buttersäurebakterien* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 317) zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. **10**. 490—97. 23/6. [25/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) MEISENHEIMER.

P. Nawiasky, *Über die Umsetzung von Aminosäuren durch Bac. proteus vulgaris. Ein Beitrag zum Stickstoffstoffwechsel der Bakterien.* Der Proteus vulg. ist ein typischer N-Vergärer. Die Nährlsgg. für die mit ihm angestellten Verss. bestanden aus 0,5% NaCl, 0,2% KH_2PO_4 u. 0,05% $MgSO_4$ und erhielten Zusätze, wie Asparagin,

Digitized by Google

Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin, Kreatin, Arginin, Taurin, Harnsäure und Harnstoff. Für die Art der Umsetzung, welche bei der Vergärung der Aminosäuren durch den Bac. proteus vulg. stattfindet, sind von besonderem Interesse das Entstehen der Buttersäure *aus Aminovaleriansäure* und von Amylalkohol, Capronsäure und Valeriansäure *aus Leucin*. — *Asparagin* wird durch den Bacillus proteus vulg. anaerob in Buttersäure, Essigsäure, NH_3 u. CO_2 zerlegt. Dieser Umsatz ist ein einfacher Stoffwechselvorgang, bei dem erhebliche Mengen von Wärme frei werden. Nicht alle Aminosäuren sind in gleicher Weise der Vergärung durch den Proteus vulgaris zugänglich. Ordnet man die Aminosäuren nach der Leichtigkeit, mit der sie durch Proteus umgesetzt werden, so ergibt sich folgende Reihe: Asparaginsäure, Leucin, Aminovaleriansäure, Phenylalanin, Tyrosin, Arginin, Kreatin, Glykokoll und Alanin. Bei der 1α-Pyrrolidinsäure u. Glutaminsäure ist der Umsatz fast ausschließlich auf Respiration zurückzuführen. — Die Zerlegung des Asparagins in Bernsteinsäure und NH_3 wird auch durch abgetötete Proteusbakterien, wenn auch langsam und unvollständig, erreicht; sie ist proportional der wirkenden M. des Fermentes; die Umwandlung des Asparagins in NH_3 und Asparaginsäure durch das Proteusferment geht glatt vonstatten.

Die *Vergärung des Glykokolls durch den Proteus* geht langsam vor sich, dabei wird ein Teil der zu erwartenden Essigsäure unter Mitwirkung der Luft oxydiert; die Aufspaltung des Alanins erfolgt fast ebenso langsam wie die des Glykokolls; nachgewiesen wurde nur Essigsäure. — Phenylalanin ergab Benzoesäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure neben Phenyläthylamin; wahrscheinlich bildete sich auch Benzaldehyd. Tyrosin verhielt sich wie Phenylalanin. (Arch. f. Hyg. **66**. 209 bis 243. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. J. Südmersen und **A. T. Glenny**, *Einige nichtspezifische Reaktionen des Malleins*. Auf Grund umfangreicher Vers. an Pferden konnten Vff. feststellen, daß viele, gegen andere Bakterien und Bakterienprodukte immune Pferde bei Anwendung von Mallein eine stark lokale Rk. gaben, die aber in der Regel nicht mit einer Temperatursteigerung verbunden war. Bei mit Diphtherietoxin behandelten Pferden scheint die Anschwellung von dem Grade der Immunität abhängig zu sein. Die lokale Rk. verschwindet sehr rasch zum Unterschied von derselben Rk., die bei mit Drüsenkrankheit behafteten Pferden auftritt, ebenso ist die manchmal beobachtete Temperatursteigerung eine gänzlich andere. Verschiedene andere Bakterienpräparate zeigen eine ähnliche Wrkg. auf immune Pferde wie das Mallein. (Journ. of Hygiene **8**. 14—36. Jan. Brockwell Hall. Herne Hill. London. Wellcome Physiolog. Research Lab. Sep.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Paternò und **M. Cingolani**, *Neues Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser*. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 242—51. 28/6. — C. **1907**. II. 552.) BLOCH.

A. Eber, *Untersuchungen über den Tuberkelbazillengehalt der in Leipzig zum Verkauf kommenden Milch- und Molkereiprodukte*. Von 70 3mal im Laufe eines Jahres kontrollierten Milchgeschäften führten 19 = 27,1% mindestens einmal eine mehr oder weniger lange Zeit hindurch tuberkelbazillenhaltige Milch. In zwei Milchgeschäften wurde die Milch bei zwei, etwa 3 Monate auseinander liegenden Probeunterss. und in einem Milchgeschäft bei jeder der 3 Probeunterss. tuberkelbazillenhaltig befunden. Von 210 vorschriftsmäßig untersuchten Milchproben er-

Digitized by Google

wiesen sich insgesamt 22 = 10,5% tuberkelbazillenhaltig. — Von 150 untersuchten *Butterproben* wurden 18 = 12% tuberkelbazillenhaltig befunden. Zwei große Buttergeschäfte, welche 4 Monate nach der ersten Unters. zum 2. Male kontrolliert wurden, führten beide Male tuberkelbazillenhaltige Butter. — Von 150 untersuchten *Margarineproben* war keine tuberkelbazillenhaltig. — Bei der Unters. der Sahne von 50 verschiedenen Milchgeschäften erwiesen sich 3 Proben = 6% tuberkelbazillenhaltig. — Von 50 untersuchten Quarkproben wurden 2 = 4% tuberkelbazillenhaltig befunden. (Z. f. Milch- u. Fleischhyg. **18**. 309—19. Juli. Leipzig. Veterinärinst. d. Univ.) PROSKAUER.

Johannes Prescher, *Süd- und Süßweine.* Es wird eingehend die Herst., Zus. und Prüfung der Süd- und Süßweine besprochen. Nach ihrem Verhältnis vom A. zu Extrakt unterscheidet Vf. Süd- und Süßweine. Erstere sind identisch mit dem Begriff Trockenweine, Likörweine, letztere umfassen die eigentlichen Süßweine, den Tokayer, Malaga, Kapsüßweine und die meisten griechischen Weine. Des weiteren stellt Vf. fest, daß die Forderungen des deutschen Arzneibuches hinsichtlich des H_2SO_4-Gehaltes bei echtem Sherry mit den Befunden der Praxis nicht in Einklang zu bringen sind, denn der ermittelte Durchschnittsgehalt (0,186%) entspricht genau der doppelten Menge K_2SO_4, als nach dem D. A.-B. IV. in 1 l enthalten sein soll. (Pharm. Zentralhalle **49**. 439—50. 4/6.) HEIDUSCHKA.

K. Scheringa, *Kaffeinfreier Kaffee.* Das unter diesem Namen von der Kaffee-Handels-Aktiengesellschaft in Bremen in den Handel gebrachte Prod. wurde nach der HILGER-TEILLICH-GÖCKELschen Methode auf Kaffein untersucht, wobei sich zeigte, daß es nur noch 0,07% Kaffein enthält, der Kaffeingehalt also ca. $^1/_{20}$ von dem des gewöhnlichen Kaffees beträgt. Dagegen erhält der kaffeinfreie Kaffee weit größerere Mengen fetten Öles. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 773—74. 27/6. Utrecht.) HENLE.

Julian L. Baker und **H. F. E. Hulton**, *Betrachtungen über die „Stärke" von Weizenmehlen.* In der Hoffnung, vielleicht auf analytischem Wege die „Stärke" (Backfähigkeit) von Weizenmehlen feststellen zu können, haben Vff. den Enzymgehalt der Mehle untersucht. — Wird Weizenmehl 20 Stdn. mit Chloroformwasser bei 37° digeriert, so läßt sich in dem Filtrat in manchen Fällen Tryptophan nachweisen. Setzt man WITTEs Pepton hinzu, so erhält man stets deutliche Rk.; das Mehl enthält also ein *Erepsin*, aber meistens kein Protein, auf welches es wirken kann. Durch Hefenenzyme wird *Weizengluten* angegriffen. — Die Aktivität der *Weizenmehldiastase* wächst bei gleicher Konzentration der Stärke nicht entsprechend dem KJELDAHLschen Gesetz proportional der Enzymkonzentration, sondern langsamer. Zwischen dem Diastasegehalt des Mehls und der Backfähigkeit besteht kein direkter Zusammenhang. Die Diastasewirkung nimmt meist beim Lagern zu. Wss. Mehlauszüge sind weniger wirksam als das Mehl selbst (vgl. das folgende Referat); beim Stehen des Teiges mit oder ohne Hefe nimmt die diastatische Kraft zu. Die nach dem Vermischen des Mehls mit W. und Hefe entwickelte Gasmenge steht in angenäherter Übereinstimmung mit der Backfähigkeit. Jedenfalls ist auch ein Stärke verflüssigendes Enzym von großer Bedeutung. Die von LANGE (Wchschr. f. Brauerei **24**. 417; C. **1907**. II. 1752) festgestellte Giftwirkung des Weizenmehls auf Hefe steht mit der Backfähigkeit in keinem Zusammenhang. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 368—76. 30/4.) MEISENHEIMER.

John S. Ford und **John M. Guthrie**, *Die amylolytischen und proteolytischen Enzyme von Weizenmehlen und ihre Beziehung zum „Backwert".* (Vgl. das voran-

Digitized by Google

stehende Referat.) Die *diastatische Kraft von Weizenmehlauszügen* nimmt mit Verlängerung der Extraktionsdauer rasch ab; sie ändert sich ferner meist beim Stehen der Auszüge. Die Wrkg. von KCl und anderen Zusätzen ist analog wie für Gerstenmehl beobachtet (Wchschr. f. Brauerei **25**. 164; C. **1908**. I. 1740); auch bei der „Autodigestion" und bei der Behandlung mit Papain wurden ähnliche Resultate erhalten. Die Best. des Diastasegehaltes des Mehls gestattet noch keinen sicheren Schluß auf die Backfähigkeit, da letztere auch noch von anderen Faktoren abhängt. Insbesondere kommt es nicht nur darauf an, wieviel Gas von der Hefe aus der durch Diastase gebildeten Maltose entwickelt wird, sondern vor allem, wieviel davon im Teig zurückgehalten wird. — Weizenmehl enthält ein Gelatine verflüssigendes, *proteolytisches Enzym*. Versetzt man Mehl mit einer Protease, so leidet die Backfähigkeit stark, offenbar weil das Gluten angegriffen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 389—93. 30/4.) MEISENHEIMER.

Medizinische Chemie.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht.* 8. *Das Auftreten von Glykokoll im Blut.* In einer früheren Arbeit (KIONKA und FREY, Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **3**. 597; C. **1907**. I. 58) war im überlebenden Blut durch Harnsäurezugabe Glykokoll nachgewiesen worden. Um ganz geringe Mengen des mittels der FISCHER-BERGELLschen Methode dargestellten Naphthalinsulfoglycins einwandfrei identifizieren zu können, benutzt Vf. die krystallographische Unters. Er gibt eine genaue krystallographische Beschreibung (vergl. Original) von *β-Naphthalinsulfoglykokoll*, *β-Naphthalinsulfoalanin*, *β-Naphthalinsulfoleucin* und *β-Naphthalinsulfamid*. Das aus Hammelblut, nach Harnsäurezusatz isolierte Naphthalinsulfoglycin zeigte die krystallographischen Konstanten des synthetischen Naphthalinsulfoglycins. Es ist aber nicht erwiesen, daß das Glykokoll aus der zugesetzten Harnsäure stammt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 131—41. 29/5. Jena. Pharm. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

H. Kionka, *Beiträge zur Kenntnis der Gicht.* 9. *Weiteres über das Ausfällen der Urate.* Es wird, in Übereinstimmung mit früheren Verss., gezeigt, daß bei schwach alkal. Rk., Glykokoll, Alanin, Leucin, Allantoin katalytisch beschleunigend wirken auf das Ausfallen saurer Urate aus wss. *Harnsäurelösungen*. Die durch gestörte Fermenttätigkeit ermöglichte reichlichere Entstehung dieser sauren Verbb. kann also bei gleichzeitigem Harnsäurereichtum für die Gichtiker ebenso schädlich sein, wie die Ggw. größerer Harnsäuremengen selbst. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 142—46. 29/5. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Eduard Pflüger, *Durch neue Experimente gestützte Bemerkungen zu den jüngsten Arbeiten über den Duodenaldiabetes des Hundes.* Vf. teilt zuerst in extenso die Arbeit von **René Gaultier**, *„Experimentelle Glykosurie infolge ausgebreiteter Zerstörung der Duodenalschleimhaut mit Hilfe eines Ätzmittels"* (Comp. rend. hebd. d. l. Société d. Biol. **44**. Nr. 16) mit, über zwei Fälle von dauernder Diabetes nach Zerstörung der Duodenalschleimhaut von Hunden mit Höllenstein, und weist darauf hin, daß nach diesen Unterss., wie auch nach denen von ZAK und von HERLITZKA (siehe nachfolgendes Ref.) jeder Zweifel gegen die Annahme des Duodenaldiabetes (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 267; C. **1908**. I. 1723) nicht nur beim Frosche, sondern auch beim Hunde und Menschen als beseitigt angesehen werden kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 323—28. 6/6. Bonn. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

A. Herlitzka, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Pflügerschen Duodenaldiabetes.*

Digitized by Google

Wurde Fröschen *Nicotin* in das Duodenum eingespritzt, so trat regelmäßig eine verhältnismäßig reichliche und bis zum Tode der Tiere andauernde Glucosurie auf; blieben die Tiere am Leben, so hörte die Glucosurie nach ungefähr einer Woche (nach Ausscheidung des Nicotins und einer Wiederherstellung der Ganglienzellen des Duodenums und damit der inneren Sekretion des Pankreas) auf. Wird das Nicotin unter die Haut eingespritzt, so wird keine oder nur eine vorübergehende Glucosurie erzeugt. — Aus den Verss. geht die Notwendigkeit der Unverletztheit der Ganglienzellen der Duodenumwand für die n. innere Sekretion des Pankreas hervor. (PFLÜGERs Arch. **123**. 331—40. 6/6. Turin. Physiol. Inst.) RONA.

W. Spitta, *Über Morphiumdiabetes.* Der Morphiumurin zeigt nach verschiedenen Verss. ein deutliches Reduktionsvermögen, was vielfach zur Annahme einer durch Morphium bedingten Glucosurie führte. Vf. isoliert die reduzierende Substanz aus Morphiumurin mittels des Chininsalzes (F. 110°). Der reduzierende Körper ist lackartig, ll. in W., sauer, opt.-inakt., reduziert FEHLINGsche Lsg., bildet ein Osazon (F. 211°) u. vergärt mit Bierhefe. Vf. schließt auf einen der Lävulose nahestehenden oder mit ihr identischen Körper. Sicher liegt keine Glucose, keine Glucuronsäure oder Pentose vor. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 94—104. 29/5. Düsseldorf. Med. Klin. der Akad. für prakt. Med.) GUGGENHEIM.

G. Diesselhorst, *Beitrag zur Quecksilberausscheidung nach Thiopinolbädern bei Schmierkur.* Aus den Unterss. des Vfs. ergibt sich, daß eine Kombination der Schmierkur (Einreibung mit Ung. Hydrarg.) mit Thiopinolschwefelbädern eine bedeutende Verringerung der Hg-Ausscheidung im Harn und in den Faeces bewirkt. Eine infolge Schmierkur bereits vorhandene Hg-Ausscheidung sinkt allmählich wieder unter dem Einfluß von Schwefelbädern. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **5**. 170 bis 172. 29/5. Berlin. Lab. d. Hydrotherapeut. Anstalt d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

Th. V. Barker, *Untersuchungen über regelmäßige Verwachsungen.* Von den Resultaten sei hier folgendes wiedergegeben: Die parallelen Verwachsungen von Natriumnitrat auf frischen Spaltflächen von Calcit sind unabhängig vom Habitus u. der Varietät des letzteren, sofern nur eine gute Spaltfläche erhalten werden kann. Isomorphe Mischungen $(Na,Ag)NO_3$ u. $(Na,K)NO_3$ verhalten sich wie reines $NaNO_3$. Eine wesentliche Bedingung für die B. paralleler Verwachsungen ist eine reine Oberfläche, bei Vfs. Verss. erwies sich die Berührung mit der unveränderten Krystallstruktur als unbedingt nötig. *Natriumnitrat* scheidet sich in regelmäßiger Orientierung nicht nur auf der Spaltfläche des Calcits, sondern auch auf bestimmten anderen Formen ab, in allen Fällen ist ein ähnliches Kantenpaar bei beiden Substanzen kongruent. Auf anderen Mineralien der Calcitgruppe u. auch auf Barytocalcit bildet $NaNO_3$ keine parallelen Verwachsungen. Notwendige Bedingung für die B. paralleler Verwachsungen ist weniger die Ähnlichkeit der Winkel als die des Molekularvolumens. Parallele Verwachsungen wurden auch, in weit größerer Zahl, gefunden unter den Gliedern anderer Gruppen isostruktureller Mineralien u. Salze. — *Kaliumperchlorat* und *-permanganat* bilden solche auf Baryt, Anglesit, Cölestin, während $RbClO_4$, $CaClO_4$, $(NH_4)ClO_4$, $TlClO_4$, $RbMnO_4$, $CaMnO_4$, $(NH_4)MnO_4$ dies nicht tun. Bedingung ist hier wiederum Ähnlichkeit im Molekularvolumen u. darum den topischen Achsen. Die genannten isomorphen Salze bilden keine parallelen Verwachsungen auf Anhydrit, letzterer ist jedoch nicht isostruktural mit den ersteren, denn er hat eine andere Spaltbarkeit. Von der rhomboedrischen Carbonatgruppe hebt nur Calcit die Über-

Digitized by Google

sättigung einer metastabilen Lsg. von $NaNO_3$ auf. Erhalten wurden regelmäßige Verwachsungen auf Glimmer mit Kaliumbromid, -jodid, $NaNO_3$, KNO_3, auf Calcit mit Hydrochinon, nicht aber auf kubischen Mineralien solche kubischer Salze. Keine parallelen Verwachsungen ergab die KNO_3-Aragonitgruppe. Alle Glieder der Gruppe der Permanganate und -chlorate bilden gegenseitig parallele Verwachsungen, es ist dies die erste Unters. von Mischkrystalle bildenden Substanzen. Mit Rücksicht auf das Molekularvolumen muß die Gruppe der Alkalihalogenide u. -cyanide in 2 Untergruppen geteilt werden, die nicht isostruktural sind. Die Glieder jeder Untergruppe bilden gegenseitig parallele Verwachsungen, wenn nicht der Unterschied im Molekularvolumen zu groß ist, in der Regel aber nicht auf den Gliedern der anderen Gruppe. Zonale Verwachsungen sind charakteristisch für Paare isomorpher Substanzen mit fast identischem Molekularvolumen. Bei den Alkalisulfaten und -chromaten erhält man, sofern der Unterschied im Molekularvolumen nicht zu groß ist, immer parallele Verwachsungen. Eine engere Beziehung zwischen isomorpher Mischbarkeit und der B. paralleler Verwachsungen besteht nicht, man kann deswegen Mischkrystalle nicht als mikroskopische parallele Verwachsungen auffassen. Paare von Substanzen wie $NaNO_3$ u. Calcit, Kaliumperchlorat und Baryt müssen als isomorph betrachtet werden. Die für 1. Salzpaare erhaltenen allgemeinen Resultate werden durch die gemeinsame Löslichkeit von Mutterkrystall u. gelöstem Salz nicht beeinträchtigt. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 1—59. 2/6. Oxford.) ETZOLD.

F. Cornu, *Über den Lasaulxschen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend.* Vf. möchte den durch orientierten Druck erzeugten Dichroismus *Piezopleochroismus* nennen, erhielt denselben beim Steinsalz (N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 32; C. **1908**. I. 1851), nicht aber, wie v. LASAULX angab, an Chlorsilber u. auch nicht an Bromsilber, Embolit, Huantajayit, Chromalaun, farbigen Fluoriden, rasch gekühlten, durch Metalloxyde gefärbten Boraxgläsern, so daß jedenfalls zum mindesten nicht alle Chlorsilbervorkommen sich zu dem Vers. v. LASAULX' eignen und derselbe zunächst nur an den durch Alkalimetalle gefärbten Alkalihalogeniden leicht durchführbar erscheint. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 393—95. 1/7. Leoben.) ETZOLD.

S. Stefanović, *Eine Kupferglanspseudomorphose.* Die rauhen Krystalle in einer Kupferglanzstufe sind auf Grund ihrer Entw. Pseudomorphosen nach Baryt. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 60—62. 2/6. Belgrad.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Über Delorensit, ein neues Mineral.* Das neue Mineral ist dem Polykras ähnlich und sitzt im Pegmatit von Craveggia, Val Vigezzo (Piemont). Es ist rhombisch (0,3375 : 1 : 0,3412), lamellar ausgebildet, hat Härte 5,5—6, D. ca. 4,7, schwarze Farbe, wird in dünnen Splittern hell kastanienbraun durchsichtig, ist zerbrechlich und besitzt muscheligen Bruch, sowie Pech- und Harzglanz. Vor dem Lötrohr ist es unschmelzbar. ŠTĚRBA fand 66,03 TiO_2, 4,33 SnO_2, 9,87 UO_2, 14,63 Y_2O_3, 4,25 FeO, woraus Vf. auf die Formel $2FeO \cdot UO_2 \cdot 2Y_2O_3 \cdot 24TiO_2$ schließt. Ergibt sich hieraus eine große Ähnlichkeit mit dem Polykras, so herrscht noch größere mit dem Yttrokrasit (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 18; C. **1907**. I. 840), in dem aber statt des Urans Thorium enthalten ist. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 76—81. 2/6. Neapel.) ETZOLD.

M. Lazarevic, *Krystallisierter Chromit aus Südserbien.* Im Sande eines Baches bei VELUČE findet sich neben Magneteisen und Granat Chromit in 0,2—0,8 mm großen, oktaedrischen Krystallen, welche spiegelglatte Flächen aufweisen und nur wenig kantenbestoßen sind. Das Pulver zeigt deutliche Mn-Rk. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 254—55. 7/6. Leoben.) ETZOLD.

Digitized by Google

A. Knopf und **W. T. Schaller**, *Hulsit und Paigeit.* Die beiden neuen Mineralien finden sich in krystallinen, paläozoischen, durch sinnführende Granite metamorphosierten Kalken, vorgesellschaftet mit Idokras u. Granat. Der *Hulsit* bildet kleine, rhombische Krystalle oder abgerundet tafelige, spaltbare MM. (0,5501 : 1 : ?). Zus. 1., danach die Formel $7(Fe,Mg)O, Fe_2O_3, H_2O, 4B_2O_3$. Härte 3, D. 4,28. Der *Paigeit* bildet krystalline, schwarze, lamellare, unvollkommen spaltbare MM. mit Härte 3, D. 4,71. Zus. 2.

	FeO	MgO	Fe_2O_3	H_2O	B_2O_3	Unl.
1.	33,27	10,17	17,83	1,81	27,42	10,00
2.	44,48	1,44	16,72	2,03	20,89	14,35

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 323; Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 145—46.) ETZOLD.

Ad. Carnot und **A. Lacroix**, *Chemische Zusammensetzung des Morinits.* LACROIX beschrieb (Bull. Soc. franç. Minéral. **14**. 187) aus den Zinnlagerstätten von Montebras-en-Soumans (Creuse) den Morinit. Da sich seither kein weiteres Material gefunden hat, wird jetzt die damals bereits ermittelte Zus. aus 32,95 P_2O_5, 13,00 F, 17,50 Al_2O_3, 13,55 Ca (19,0 CaO), 5,10 Na_2O, Spuren Li_2O, MgO und FeO, 17,60 H_2O, 0,20 H_2O (bei 120°), 1,50 SiO_2 veröffentlicht. Nach derselben ist die Formel $3PO_4Al + PO_4Na_2H + 3CaF_2 + 8H_2O$ oder besser $(PO_4)_2(AlF)_2Na_2H \cdot PO_4(CaF)_2 + 8H_2O$. Aus letzterem Ausdruck ergibt sich der Zusammenhang mit dem Amblygonit, $PO_4[Al(F \cdot OH)](Li,Na)$, aus dem der Morinit hervorgeht, u. dessen höchstes Umwandlungsprodukt der Wavellit (häufig in Montebras) ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 149—52. April-Mai.) ETZOLD.

Hj. Sjögren, *Thalenit vom Åskagen-Quarzbruche in Värmland.* Kopfgroße, fleischrote, fettglänzende MM., D. 4,41. Die Analyse führt auf die Formel $R_2^{III}Si_2O_7$. Das Mineral hat große Ähnlichkeit mit dem Yttrialith von Llano Co., Texas, und dürfte frisch ganz wasserfrei sein. MAUZELIUS Analytiker:

SiO_2	SnO_2	ThO_2	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$ etc.	Y_2O_3
28,88	0,22	0,18	0,83	4,15	61,84

Fe_2O_3 etc.	CaO	MgO	Na_2O	Glühverl.
0,45	0,11	0,05	0,08	3,33.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandl. **28**. 93—101; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 102. 2/6. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

Hj. Sjögren, *Edingtonit von Böhlet und von Kilpatrik in Schottland.* Gute Krystalle ergaben das rhombische Achsenverhältnis 0,9867 : 1 : 0,6743. (Geol. Föreningens i Stockholm Förhandl. **28**. 169—77; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 103—4. 2/6. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

Londerback, *Benitoit und Carlosit.* Der *Benitoit* ist sehr wechselvoll saphirblau gefärbt, bildet schön hexagonale, durchsichtige Krystalle, mit angedeuteter pyramidaler Spaltbarkeit, D. 3,64—3,65, Härte 6,25—6,50, optisch positiv und sehr polychroitisch. Das Mineral ist unl. in HCl, ll. in HF, schmilzt leicht und gibt saphirblaues Glas. BLASDALE fand, daß es ein Bariumsilicotitanat der Formel $BaTiSi_3O_9$, bestehend aus 43,68 SiO_2, 20,09 TiO_2, 36,33 BaO ist, das als Edelstein verwendet wird u. genetisch mit den h. Wässern des San Benito River in Zusammenhang zu bringen sein dürfte. — Der *Carlosit* tritt mit dem Benitoit vergesellschaftet auf, bildet schwarze oder braune, schwach durchsichtige, wahrscheinlich monokline

Digitized by Google

Krystalle mit vollkommener prismatischer Spaltbarkeit, Polychroismus, Härte 5—6. Die chemische Unters. steht noch aus. (University of California Publikations, Bull. of the Depart. of Geol. **5**. 149—53; Bull. Soc. franç. Mineral. **31**. 167—68. April-Mai. Ref. GAUBERT.) ETZOLD.

N. Norton Evans und **J. Austen Bancroft**, *Gedrit in Canada.* Gedrit fand sich in der Haliburton County, Ontario, reichlich in einem Amphibolit neben Granat, Cordierit, wenig Quarz, Biotit, Eisen u. Rutil. Jener Anthophyllit hat 2 Spaltbarkeiten, ist negativ, pleochroitisch (mattgelb, braungelb, grau) und ohne wirkliche krystallographische Begrenzung. EVANS fand bei gut gereinigtem Material die unten stehende Zus., welche auf RAMMELSBERGs Formel $4RSiO_3 + Al_2O_3$ (R = Mg, Fe, H_2) führt.

SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	$K_2O + Na_2O$	Summe
44,32	16,04	2,80	16,88	0,09	0,77	15,95	1,31	1,86	100,02

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 509—12. Juni. Mc GILL Univ. Montreal.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Kalifeldspate.* Vf. suchte nach einer chemischen Abtrennung der Orthoklase von den Mikroklinen und prüfte, da in ersteren wiederholt Li und Rb gefunden worden ist, auf diese beiden Elemente. Stand hinreichend Material zur Verfügung, so wurde die Tonerde und das Eisenoxyd mit Kalkmilch niedergeschlagen, bei spärlichem Material wurde hierzu Ammoniak im Überschuß verwendet. Auch spektroskopisch wurde auf Li u. Rb geprüft. Als Resultat einer langen Prüfungsreihe ergab sich, daß die Orthoklase stets Li oder Rb oder auch beide enthielten, während die Mikrokline frei davon sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 152—67. April-Mai.) ETZOLD.

Frank R. Van Horn, *Ein neues Vorkommnis von Proustit und Argentit.* Am Glacier Mountain, Summit County, Colorado, führt ein Gang in granitischem Gneis hauptsächlich silberhaltigen Bleiglanz mit bisweilen reichlichem Sphalerit. In einer Erweiterung nahm derselbe symmetrisch lagenförmige Struktur an und bestand im Innern aus Proustit gemischt mit fein verteiltem Quarz. Nach Analyse 1 ist dem Proustit etwas vom Pyrargyritmolekül (Ag_3SbS_3) beigemengt. Auf einer Strecke wurde jenes Mineral durch grob- oder feinkörnigen, schneid- und hämmerbaren Argentit vertreten, in dem DENNIS die Zahlen unter 2 fand:

	Ag	As	Sb	S	Unl.	Summe
1.	67,60	13,85	0,93	17,40	—	99,78
2.	83,57	—	—	12,66	3,62	99,85

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 507—8. Juni. Cleveland, Ohio.) ETZOLD.

F. Kolbeck, *Über ein zweites, altes Freiberger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglans).* Zu FRENZELS Angaben (Jahrb. für das Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen **1900**. 61; C. **1901**. I. 590) trägt Vf. nach, daß bereits 1817 auf „Bescheert Glück" Argyrodit gefunden u. als „dunkles Rotgülden" aufbewahrt worden ist. Dieses Stück ist im Gegensatz zum Himmelsfürster Fund quecksilberfrei und besteht aus 75,28 Ag, 6,18 Ge, 0,36 Sb, 0,33 Fe u. 17,50 S nebst Spuren von As u. Cu. Angenommen wird PENFIELDS Formel $4Ag_2S \cdot GeS_2$. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 331—33. 1/6. Juni.) ETZOLD.

F. Kolbeck, *Das erste deutsche Childrenitvorkommen aus dem Granit des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge.* In einem Drusen-

Digitized by Google

raum einer pegmatitischen Ausscheidung wurde als älteste B. Turmalin, ferner Orthoklas, Quarz und als jüngstes Glied Childrenit in bis 1 cm großen Krystallen aufgefunden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 333—35. 1/6. Freiberg.) ETZOLD.

F. Kolbeck und **M. Henglein**, *Über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien.* Prismatische Euklase mit D. 3,09 saßen auf licht fleischrotem Orthoklas in einer pegmatitischen Ausscheidung des Königshainer Stockgranits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 335—37. 1/6. Freiberg.) ETZOLD.

F. Kolbeck und **M. Henglein**, *Ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge.* Früher am Sauberge bei Ehrenfriedersdorf gefundene Stücke wiesen dem Alter nach auf: Quarz, Phengit, Phenakit (nicht ganz wasserklare, längsgestreifte Säulen), Apatit, Flußspat. Herderit fehlte. Möglicherweise ist der in FRENZELs mineralogischem Lexikon Sachsens erwähnte Achroit nicht solcher, sondern Phenakit gewesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 365—67. 15/6. Freiberg.) ETZOLD.

H. Röaler, *Über Kaolinbildung, einige Worte zur neuesten Literatur.* Des Vfs. Theorie der pneumatolytischen Entstehung des Kaolins ist wiederholt, zuletzt von STREMME (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 122; C. **1908**. I. 1645) angefochten worden. Vf. erklärt dazu, daß die Grauerdenbildung unter Humus- oder Kohlenbedeckung keine Kaolinisierung sei, und daß STREMMEs chemische Einwände sich gleichfalls nicht auf Kaoline bezögen. Ebensowenig könne von einer allgemeinen Kaolindecke auf den Hallenser Porphyren die Rede sein, vielmehr beschränke sich dieselbe auf vereinzelte Nester und erscheine nirgends als Prod. einer normalen Verwitterung. So bleibe die pneumatolytische oder pneumatohydatogene Theorie unwiderlegt, die Grauerdentheorie schwebe in der Luft und die Theorie normaler kaoliniger Verwitterung verliere an Boden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 251—54. 7/6. Rodach.) ETZOLD.

R. Kalkowsky, *Geologie der Nephrite im südlichen Ligurien.* Vf. fand den Nephrit anstehend als durch Dislokationsmetamorphose aus Serpentin in der Zeit der B. des Apenningebirges entstandenes Gestein, das sich in 16 verschiedene Abarten zerlegen ließ. Am Monte Bianco stoßen an einer Verwerfung Tonschiefer und Saussuritgabbro und weiterhin Tonschiefer, Macigno und Kalkstein mit Eufotiden und Serpentin zusammen. Letzterer enthält den Nephrit in Gestalt größerer oder kleinerer Knollen. MANN fand bei hellgraugrünem homogenem Material von dort (reiner Nephritfils, bestehend aus kurzen Faserbündeln mit dunklen Chloritanreicherungen) die Zahlen unter 1. — Dem Monte Bianco gegenüber an der Pinge von Libiolo ragen aus schwarzem, meist schieferigem Serpentin je nach dem Chloritgehalt hellere oder dunklere Nephrite hervor, welche von hellem, knolligem und blätterigem Gangnephrit durchsetzt werden. In gleicher Weise tritt dort das von Verf. *Carcaro* genannte zähe Gestein auf, das etwa fünfmal so zäh ist wie Nephrit und u. Mk. aus einem Fils von winzigen Diopsidindividuen, Magnetkies, Pikotit, Chlorit (aus Diallag entstanden) und hellgelben Granaten besteht. Muttergestein ist gleichfalls Serpentin. Zus. 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Glühverl.	Summe	D.
1.	56,51	2,73	—	2,91	21,41	12,97	2,96	99,49	2,913—2,946
2.	53,71	4,42		—	19,99	19,53	2,38	100,03	3,13

Digitized by Google

(Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. **58**. 307—78; N. Jahrb. f. Mineral. **1908**. I. 189—93. 23/5. Ref. von WOLFF.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Artur Konschegg, *Zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Harne.* Bei der Best. des Gesamtschwefels nach SCHULZ (PFLÜGERs Arch. **121**. 114; C. **1908**. I. 554) geht Schwefelsäure (beim Eindampfen des Harnes mit HNO_3) verloren. Gute, mit der älteren Methode mit Soda und Salpeter übereinstimmende Resultate erhält man, wenn man dem Harne neben der Salpetersäure vor dem Erhitzen KNO_3 (1 oder 2 ccm einer 20%ig. KNO_3-Lsg.) zusetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst über freier Flamme u. bei Entw. weißer Dämpfe über einem Drahtnetz erhitzt, nach dem Erkalten der Kolbeninhalt mit W. und HCl versetzt und aufgekocht. In Lsg. u. Waschwasser wurde dann die gebildete H_2SO_4 mit $BaCl_2$ in der Siedehitze gefällt, ohne vorher die HNO_3 mit HCl abzudampfen. (PFLÜGERs Arch. **123**. 274 bis 278. 2/6. Innsbruck. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

P. Jannasch, *Über die Trennung von Chlor, Brom und Jod nur durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung.* Die Trennung der drei Halogene gelingt jetzt in einer modifizierten Form des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3656; C. **1907**. I. 64) angegebenen App. folgendermaßen. Das Halogengemisch wird zu 25 ccm mit W. aufgefüllt und nach Zusatz von 2,5—3 ccm Eg., 5 ccm H_2O_2 und 1 ccm W. im CO_2-Strom destilliert, wobei das Jod übergeht u. in 250 ccm W. mit 2—3 g Hydrazinsulfat und 15 ccm kons. Ammoniak aufgefangen wird. Nach Entfernung des Jods wird das Brom genau wie früher (l. c.) beschrieben abgeschieden und in 250 ccm W. mit 3—4 g NaOH und 2—3 g Hydrazinsulfat aufgefangen. Im Rückstand wird nach starker Verdünnung u. unter Zusatz von 15—20 ccm kons. HNO_3 das Chlor gefällt.

In einem Nachtrag erwähnt Vf., daß man zusammengeschmolzenes *Halogensilber* aus Porzellantiegeln durch Stehenlassen mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenigen ccm h. W. und überschüssiger Natronlauge leicht entfernen kann, ohne die Silberrückstände mit fremden Metallen zu verunreinigen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 28—34. 1/6. [März.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Paul Jannasch und **W. Jilke**, *Über die quantitative Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrom, bezw. nur im Tetrachlorkohlenstoffstrom.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3605; C. **1907**. II. 1657.) Während beim Glühen von *Calciumphosphat* im Chlorstrom keine Spur Phosphorsäure übergeht, gelingt es, im Chlortetrachlorkohlenstoffstrom die Phosphorsäure abzudestillieren. Quantitativ gelingt dies, wenn man das Phosphat mit etwa der 20-fachen Menge reinen Quarzpulvers innig mischt und im Quarzschiffchen 6 Stdn. glüht. Das Destillat wird mehrmals mit starker HNO_3 eingedampft, in W. gel., filtriert u. mit Molybdänlsg. gefällt. Ebenso gelang die Best. der Phosphorsäure im *Natrium-* und *Kaliumphosphat*. Schließlich zeigte sich, daß die Dest. der Phosphorsäure noch besser u. schneller gelingt, wenn man das Chlor fortläßt und nur im Tetrachlorkohlenstoffstrom destilliert.

Im Ammoniakstrom verflüchtigt sich aus Magnesiumphosphat bei Hellrotglut keine Phosphorsäure. Ammoniumphosphat ist unter diesen Bedingungen teilweise flüchtig. Als Rückstand wurde eine in W. und Mineralsäuren fast unl. glasige Phosphorsäure beobachtet. Sehr leicht läßt sich im Tetrachlorkohlenstoffstrom *Ferriphosphat* verflüchtigen. Das mit übergehende Eisenchlorid läßt sich am be-

Digitized by Google

quemsten zurückhalten, wenn man am Ende des Rohres einen ca. 15 cm langen Glaswollebausch anbringt und diesen Teil des Rohres aus dem Ofen hervorragen läßt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 21—28. 1/6. [März.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Geo. C. Stone, *Bemerkungen zur Abhandlung Keens über die volumetrische Bestimmung von Zink.* Vf. kritisiert verschiedene Angaben KEENs (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 225; C. **1908**. I. 1330), die besonders das Einstellen der Lsg. und die Probenahme betreffen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 904—5. Mai. New-York. New-Jersey Zinc Co.) ALEXANDER.

W. J. Karslake, *Nachweis und Identifizierung von Mangan und Chrom nebeneinander.* Die k. Lsg. der Probe in verd. HNO_3 oder H_2SO_4 versetzt man mit 1—2 ccm $AgNO_3$-Lsg. der gewöhnlichen Konzentration, fügt eine verhältnismäßig große Menge (2—5 g) von festem Kaliumpersulfat hinzu und erwärmt vorsichtig, bis die O_3-Entw. vorüber ist. Mn ist dann in Permangansäure, Cr in Chromsäure übergeführt. Die Permanganatfärbung tritt zuerst auf und ist meist während der ersten Augenblicke des Erhitzens am besten erkennbar. Um die Ggw. von Cr nachzuweisen (die Chromat- oder Dichromatfärbung wird durch die Permanganatfärbung vedeckt), versetzt man die erkaltete Lsg. mit $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens Ä., fügt H_2O_2 im Überschuß hinzu und schüttelt das Gemisch gut durch. Permanganat wird dabei unter Entw. von O_2 zers., während die Chromsäure in Perchromsäure übergeführt wird u. sich im Ä. mit blauer Farbe löst. Zuweilen verwendet man man an Stelle von Ä. besser Essigester. Der Nachweis ist sehr scharf, ist in einem gewöhnlichen Reagensglase leicht durchführbar u. erfordert weder Filtrationen, noch Schmelzen. Als Material kann entweder die ursprüngliche Substanz oder der Gruppenniederschlag verwendet werden. Halogenverbb. dürfen nicht zugegen sein. Bei Anwesenheit von viel Mn dürfen nur kleine Mengen der zu analysierenden Substanz verwendet werden, weil sonst das Mn dazu neigt, als MnO_2 auszufallen, bevor es in das Permanganat übergeführt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 905. Mai. Iowa City. Univ. of Iowa.) ALEXANDER.

E. Rupp, *Über die acidimetrische Bestimmung beider Quecksilberkomponenten in Hydrargyrum oxycyanatum.* Die Zus. des Quecksilberoxycyanids läßt sich durch 2 einfache acidimetrische Titrationen ermitteln (vgl. HOLDERMANN, Arch. der Pharm. **243**. 600; C. **1906**. I. 188 und GOY, Apoth.-Ztg. **22**. 532; C. **1907**. II. 560). Der Reaktionsmechanismus dabei ist folgender:

$$1.\ HgCy_2 \cdot HgO + 2HCl = HgCy_2 \cdot HgCl_2 + H_2O.$$
$$2.\ HgCy_2 \cdot HgCl_2 + 2HCl + 8KJ = 2K_2HgJ_4 + 4KCl + 2HCy.$$

Die Ausführung der Titrationen gestaltet sich folgendermaßen: 0,3 g $HgCy_2 \cdot HgO$ werden mit Hilfe von 0,5 g NaCl in 50 ccm w. W. gel., nach dem Erkalten mit 1—2 Tropfen Methylorange (0,2%ig.) versetzt u. mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zum Umschlag in Orangerot titriert, dann mit 1,5—2 g KJ versetzt, mit 100—125 ccm W. verd. und nochmals mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Der Säurebedarf einer Einzeltitration betrage 12,8 ccm $^1/_{10}$-n. S. Dies entspricht 0,1384 g HgO = 46,15% u. 0,1616 g $HgCy_2$ = 53,85%. Für praktische Verhältnisse wäre ein Spielraum von ca. 12,5 bis 12,8 ccm zu gewähren, doch muß der Säureverbrauch für beide Titrationen ca. der gleiche sein. (Pharmaz. Ztg. **53**. 435—36. 30/5.) HEIDUSCHKA.

S. G. Liversedge, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Quecksilbersalzen in wässerigen Lösungen.* An Stelle der langwierigen Best. von Quecksilber als

Digitized by Google

HgS, welches oft Schwefel zurückbehält und bei kleinen Mengen die Best. ungenau macht, führt Vf. das Hg-Salz in Quecksilberjodid über, schüttelt dies mit Ä. aus und wiegt es nach dem Verdunsten des Ä. Er verfährt folgendermaßen: Eine abgemessene Menge der Lsg. — etwa 25 ccm — wird in einem Scheidetrichter tropfenweise mit einer 5%ig. Lsg. von KJ versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht, und nach Zugeben von einigen Tropfen Phosphor- oder Citronensäure — um die lösende Wrkg. des überschüssigen KJ zu zerstören — wird dreimal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Nach Waschen mit wenig W. wird der Ä. aus gewogenen Erlenmeyerkölbchen abdestilliert und das zurückbleibende HgJ_2 im Dampftrockenschrank unter öfterem Durchblasen eines filtrierten Luftstromes eine Stunde getrocknet. Durch Multiplikation mit 0,597 erhält man die gesuchte Menge $HgCl_2$. Die beigefügten Analysen zeigen meist gute Übereinstimmung der angewandten Mengen und der erhaltenen Resultate. (The Analyst 33. 217—19. Juni. [1/4.*].)
DITTRICH.

G. Favrel, *Methode zum Nachweis von Citronensäure, welche bei Wein verwendbar ist.* Citronensäure wird durch kons. Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure und Ameisensäure übergeführt:

$$CO_2H—CH_2—C(OH)(CO_2H)—CH_2—CO_2H = CO_2H—CH_2—CO—CH_2—CO_2H + HCO_2H,$$

von denen die erstere leicht genau zu charakterisieren ist. Die Lsg., welche mindestens 5 mg Citronensäure oder Citrat enthalten muß, wird zur Trockne verdampft u. in einem Reagensglas mit 3 ccm auf 100° erwärmter kons. H_2SO_4 (D. 1,84) geschüttelt. Wenn die durch Zersetzung der Ameisensäure erfolgte Entwicklung von CO etwa 2 Minuten gedauert hat, kühlt man ab, gibt die dreifache Menge W. hinzu, kühlt wieder ab und schüttelt mit Ä.-freiem Ä. aus. Bei Verdunsten desselben erhält man Nadeln von Acetondicarbonsäure. Zur Identifizierung löst man diese in 3 ccm W. und gibt einen Teil der Lsg. in stark verdünnte $FeCl_3$-Lsg.: man erhält eine rotviolette Färbung, welche durch Mineralsäuren verschwindet. Edelmetalllsgg. von Au, Ag, Pd, Hg werden reduziert. — Die Rk. läßt sich auch zur *Erkennung der Citronensäure in Wein* verwenden: 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 7 ccm h. W. aufgenommen, mit 35 ccm 75%ig. A. versetzt und nach einer halben Stunde filtriert. Das Filtrat wird zu einer Lsg. von 0,4 g Ca-Acetat in 5 ccm W. gegeben, in dem abgeschiedenen Nd. von weißem Ca-Citrat wird wie oben Citronensäure ermittelt; auf diese Weise lassen sich leicht 10 cg im l nachweisen. Wichtig ist dabei, daß die Ä.-Lsg. keine Schwefelsäure enthält, man läßt daher vor dem Filtrieren gut absitzen. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 177—79. Mai. Nancy. Ecole de pharmacie.) DITTRICH.

G. Gastine, *Nachweis von Reis im Getreidemehl.* Entgegnung auf die Kritik PELTRISOTS (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 50; C. 1908. I. 1095). (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 180—85. Mai.) DITTRICH.

H. Schrottenbach, *Eine Methode zur Bestimmung des Volumen- und Gewichtsverhältnisses von roten Körperchen und Plasma im Blute durch Wägung.* Bei der Methode des Vfs. wurde die Best. des Verhältnisses Blutkörperchen : Plasma durch Wägung am frischen Blute ermittelt. Ist v das Körperchenvolumen, v_1 das Plasmavolumen im Blutkörperchenvolumen V, s, s_1, S das spez. Gewicht bezw. der Körperchen, des Plasmas, des Blutes, so ist das Verhältnis Körperchenvolumen zu Plasmavolumen $= v : v_1 = \frac{S-s_1}{s-s_1} : \left[1-\frac{S-s_1}{s-s_1}\right]$ und das entsprechende Ge-

Digitized by Google

wichtsverhältnis $= v\frac{s}{S} : v_1\frac{s_1}{S}$. (Näheres siehe Original.) Die Unterss. an Kaninchen ergeben ein Verhältnis von rund 30,5 Vol.-% Körperchen u. 69,5 Vol.-% Plasma; D. des Blutes im Mittel 1,050, des Plasmas 1,025, der Körperchen 1,107. Für das Gewichtsverhältnis ergibt sich rund 32% Körperchen und 68% Plasma. (PFLÜGERs Arch. 123. 312—22. 2/6. Graz. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

H. Matthes und **E. Ackermann**, *Über die unverseifbaren Bestandteile der Cocosbutter, sowie über ihren Nachweis in Mischungen mit Butter.* (Vorläufige Mitteilung.) Cocosbutter enthält zwei *Phytosterine*, deren eines 2 Mol. Br addiert und ein wl. Acetattetrabromid bildet; da nun Butter nur Cholesterin enthält, das zur B. eines solchen Tetrabromids nicht befähigt ist, so ließe sich auf diesem Wege ein chemisch exakter Nachweis von Cocosfett in Butter führen. Allerdings ist zunächst eine Unters. der unverseifbaren Bestandteile sowohl der Butter, wie der zu ihrer Verfälschung dienenden pflanzlichen und tierischen Fette erforderlich. — Durch Verseifen von 1 kg Cocosbutter mit alkoh. KOH wurden 1,25 g Rohphytosterin (F. 135—140°) und 0,25 g fl. Anteil erhalten. Bromiert man das acetylierte *Rohphytosterin* (F. 126—128°) in Ä. und Eg., so ergeben sich dünne Platten ($C_{33}H_{52}O_2Br_4$) vom F. 180—183° unter Zers. — Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren aus A. mikrokrystallinische Aggregate vom F. 132—135° (Phytosterinacetatdibromid). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2000—1. 27/6. [10/6.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) JOST.

G. Halphen, *Nachweis der Wässerung von Wein.* Vf. zeigt, daß die von BLAREZ (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 47; C. 1908. I. 1096) aufgestellten Regeln zur Erkennung der Wässerung von Wein nicht einwandsfrei sind, u. daß darüber noch weitere Erfahrungen gesammelt werden müßten. (Ann. Chim. analyt. appl. 13. 173—77. Mai.) DITTRICH.

Andreas Otto, *Qualitative Prüfung von Harn auf Glucose.* Beim Nachweis von *Glucose* im Harn mittels Phenylhydrazin und Eg. erhält man das Glucosazon zuweilen, vermutlich unter dem Einfluß gewisser Verunreinigungen, in einer Krystallform, die von der bekannten Form abweicht. In diesem Falle löst man zweckmäßig die ausgeschiedenen Krystalle in sd. A. u. fällt mit H_2O, wodurch das Osazon in seiner gewöhnlichen Form erhalten wird. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 809—13. 4/7. Amsterdam.) HENLE.

Parker C. Mc Ilhiney, *Eine Methode zum Analysieren von Schellack.* Zur Best. von Harz in Schellack empfiehlt Vf. die folgende Methode. In 20 ccm Eg. (99%ig.) oder absol. A. löst man 2 g der Probe unter gelindem Erwärmen. Die erkaltete Lsg. versetzt man allmählich mit 100—300 ccm PAe. (Kp. unterhalb 80°). Der Zusatz muß langsam geschehen, damit von den sich ausscheidenden Anteilen des Schellacks kein Harz mitgerissen wird. Die Eg.- oder A.-PAe.-Lsg. versetzt man nun tropfenweise unter Rühren mit 100 ccm W. Die Fl. scheidet sich dann in 2 Schichten. In der Petrolätherschicht sind die in PAe. l. Anteile (Harz und Schellackwachs) gelöst, während die wss.-essigsaure, bezw. wss.-alkoh. Schicht den ausgeschiedenen Schellack suspendiert enthält. Die PAe.-Schicht wird 1—2 mal mit W. gewaschen, durch ein trockenes Filter in eine gewogene Flasche filtriert u. der Verdampfungsrückstand gewogen. Den gewogenen Rückstand löst man in neutralem A., titriert mit $^1/_5$- oder $^1/_{10}$-n. KOH u. berechnet den Harzgehalt unter der Annahme, daß das Äquivalentgewicht des Harzes 346 beträgt. Besser ist es, Harz und Schellackwachs in der folgenden Weise voneinander zu trennen. Die

Digitized by Google

neutralisierte alkoh. Lsg. des Verdampfungsrückstandes versetzt man in einem Schütteltrichter mit einem deutlichen Überschuß von Alkali und einer genügenden Menge PAe. Dem gut durchgeschüttelten Gemisch setzt man etwas W. zu, trennt die Schichten, wäscht die PAe.-Schicht mit W. und extrahiert die alkoh. Harzlsg. nochmals mit PAe. Die alkoh. Harzlsg. kocht man in einer gewogenen Flasche, event. nach weiterem Zusatz von etwas W., bis der A. durch Kochen verdampft ist, und fällt dann das Harz durch Zusatz von verd. HCl. Die saure Fl. wird durch ein feuchtes Filter in der Weise abgegossen, daß die Hauptmenge des Harzes in der Flasche verbleibt. Das Harz wäscht man mit W. aus, dekantiert das W. so vollkommen als möglich, extrahiert die auf dem Filter befindlichen Anteile des Harzes mit PAe., bringt die PAe.-Lsg. in die gewogene Flasche und destilliert den PAe. ab. Das Harz bleibt dann in wägbarer Form zurück. Enthält das Harz noch Spuren von W., so fügt man noch etwas trockenen PAe. hinzu u. destilliert diesen wieder ab. Die Identität des Harzes wird durch Best. der Jod- u. Säurezahl festgestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 867—72. Mai. [6/3.*] New-York City.)

ALEXANDER.

F. Schwarz und **J. Marcusson**, *Zur Kenntnis der Naphthensäuren.* Ein angeblich reines als *Saponaphtha* bezeichnetes Mineralöl war auf Grund eines hohen Gehalts an freier Säure und starken Gelatinierens bei der LUXschen Probe als fetthaltig bezeichnet worden. Vff. suchten daher die SS. abzuscheiden, wobei zweckmäßig die Mineralsäure statt mit W. mit konz. Natriumsulfatlsg. ausgewaschen wurde. Die nach dem Abdestillieren des Ä. zurückbleibenden SS. (etwa 16%), D. 0,9216, sind offenbar Naphthensäuren; sie zeigen die in der folgenden Tabelle angegebenen Konstanten. Zum Vergleich wurden Naphthensäuren aus Schmierölraffinationslaugen herangezogen. Die Eigenschaften der Naphthensäuren schwanken,

Säuren aus	Äußere Erscheinungen	VZ.	Jodzahl nach WALLER	Jodzahl nach WIJS	Löslichkeit in bis 50° sd. Bzn.	Rk. auf Schwefel
1. Saponaphtha	zähflüssig dunkelbraun, nach Naphthensäuren riechend	145,8	28,4	42,3	klar l.	schwach
2. russischem Schmieröl	dickölig, fadenziehend, braunschwarz, nach Naphthensäuren riechend	118,3	5,5	21,8	klar l.	stark
3. galizischem Schmieröl	weichharzartig, fadenziehend, braunschwarz, Geruch wie 2.	87,6	30,7	51,5	klar l.	stark
4. rumänischem Schmieröl	wie 3.	157,4	4,0	—	klar l.	stark

je nachdem aus welchem Rohmaterial sie gewonnen sind. — Bei Ausführung der LUXschen Probe tritt bekanntlich Gelatinieren oder Festwerden und gleichzeitig Schaumbildung ein, wenn größere Mengen Fett zugegen sind, dagegen lediglich Gelatinieren bei geringem Gehalt an Fett. Letzteres Verhalten wird auch bei Ggw. von Kolophonium und nach vorstehendem bei Vorliegen von Naphthensäuren beobachtet. Man wird daher bei Prüfung von Mineralölen darauf Rücksicht nehmen müssen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 165—66. Juli. K. Materialprüfungsamt.)

ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

Technische Chemie.

P. Pipereaut, *Die mechanischen Sulfidröstöfen.* Bericht über die Fortschritte auf diesem Gebiet. (Rev. générale de Chimie pure et appl. **11**. 233—42. 28/6.) BLOCH.

H. Schmidl, *Zur Zweiteilung der Gloverfunktion.* Erwiderung an M. NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 881; C. **1908**. I. 2213). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1456. 3/7. [4/6.] Memel.) BLOCH.

Hjalmar von Feilitzen, *Wie verhält sich der Stickstoffkalk beim Lagern?* Durch sorgfältige Verpackung des Düngemittels (in dichten Holzfässern) kann man es ohne die früher (Chem.-Ztg. **31**. 385; C. **1907**. I. 1466) erwähnten Übelstände (N-Verlust) sogar mehrere Monate lang aufbewahren. (Chem.-Ztg. **32**. 542. 3/6. Jönköping.) BLOCH.

Geo B. Heckel, *Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion und Rosten.* Vortrag über die gebräuchlichen Methoden. (Journ. Franklin Inst. **165**. 449—67. Juni. [9/4.*]) BLOCH.

Ottokar Fallada, *Rübenzuckerindustrie.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 177—80. 1/7. Chem.-Techn. Versuchsstat. f. Rübenzuck.-Ind. Wien.) BLOCH.

Emil Saillard, *Die Rübenversuche des Laboratoriums des Syndikats der Zuckerfabrikanten Frankreichs.* Im Gegensatz zu früheren Angaben wird nunmehr gefunden, daß die *Rübensorten mit dem höchsten Zuckergehalt* auch hinsichtlich des *Zuckerertrages pro Hektar* an der Spitze stehen, offenbar weil die hochwertige Rübe im Laufe der Jahre größere Widerstandsfähigkeit und vermehrte Stetigkeit der Eigenschaften erreicht hat. — Der *Natriumgehalt* der Rüben vermindert sich mit steigendem *Zuckergehalt* viel stärker als der *Kaliumgehalt*. Rüben gleichen Zuckergehaltes können verschiedene Mengen während des Verlaufes der Fabrikation nicht entfernbaren *Stickstoffs* enthalten, obwohl der Gesamtstickstoffgehalt im Verhältnis zum vorhandenen Zucker sich im allgemeinen in dem Maße verringert, als die Zuckermenge steigt. Man kann demnach aus gleichviel Zucker enthaltenden Rüben unter gleichen Arbeitsbedingungen erste Füllmassen erhalten, die nicht denselben Aschengehalt, noch dieselbe Reinheit zu besitzen brauchen. Die Best. des Zuckergehaltes genügt also nicht zur Beurteilung der Rübe hinsichtlich der Zuckerfabrikation. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 508—20. Juni. Vortrag, gehalten auf dem zweiten internationalen Kongreß für Zuckerindustrie und Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

H. Claassen, *Der Säuregehalt der Säfte in der Diffusion.* Der *Säuregehalt des Diffusionssaftes* ist unabhängig von dem Säuregehalt der Abwässer, wenn diese in gesundem Zustande zurückgeführt werden; er ändert sich nur mit dem wechselnden Gehalt der Rüben an S. (vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1906**. 266; C. **1906**. I. 1193). Der verhältnismäßig hohe Säuregehalt der Diffusionsabwässer ist nicht auf Bakterientätigkeit zurückzuführen. Berechnet man die S. als Oxalsäure, so ist die durchschnittlich gefundene Säuremenge im Diffusionssaft 0,04 bis 0,05%, die des Druckwassers der Batterie 0,025—0,030% mit Phenolphthalein als Indicator, mit Lackmus $^1/_5$—$^1/_3$ weniger. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 497—505. Juni.) MEISENHEIMER.

Augustus H. Gill, *Über die Oxydation des Olivenöls.* Zum Ölen von Woll-

Digitized by Google

vorgespinsten wird meist mit NH_3 oder Soda emulsioniertes *Olivenöl* benutzt. Die Ergebnisse einer Unters. von aus Wollvorgespinsten extrahierten Ölen veranlaßten den Vf., das Verhalten zu prüfen, das in Baumwolle fein verteiltes Olivenöl bei der Einw. von Luft u. Licht zeigt. Die Verss. bestätigen die Angaben von BALLANTYNE (Journ. Soc. Chem. Ind. **10**. 29) und zeigen, daß Olivenöl, wenn es sich nicht in sehr fein verteiltem Zustand befindet, wie auf Baumwolle, durch den Einfluß von Luft und Wärme nur wenig verändert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 874 bis 876. Mai. Boston. Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Eduard de Grousseau, *Verfahren zur Verseifung von Fettkörpern im kugelförmigen Zustande durch Alkalicarbonate und Anwendungsformen dieser Methode.* Vf. hat beobachtet, daß Fettkörper, in geeigneten KW-stoffen gel. und in einen Zustand möglichst feiner Verteilung gebracht, durch wss. Lagg. von Alkalicarbonaten bereits bei 100° vollständig verseift werden können. Zur Verseifung von Fettkörpern werden nach diesem Verf. z. B. 10 kg der *Fette* in 10 kg eines Gemisches von 23,5 Tln. Petroleum, 36,5 Tln. Oleonaphtha und 40,0 Tln. Terpentin in der Wärme gel. Andererseits werden 50 kg geraspelter Seife mit 50 kg W. in einem geschlossenen Mischer mit einer Dampfschlange zu einer teigartigen M. verrührt, dann die Lag. des Fettes in dem KW-stoffgemisch zugegeben u. nach etwa $^1/_4$ Std. weiter durchgerührt. Diese ganze M. wird sodann allmählich zu einer in einem besonderen Kessel mit Rührwerk bereiteten Lag. von 200 kg wasserfreiem Na_2CO_3 in 500 kg W. bei etwa 100° unter Rühren gegeben, wobei eine äußerst feine Verteilung der Fettmasse entsteht, die demzufolge eine völlige Spaltung in Fettsäure und Glycerin erleidet. Die Temp. wird hierbei konstant bei 100—110° gehalten. Außer zur *Seifenfabrikation* eignet sich dieses Verf. zu jeder Art Entfettung, insbesondere zur Entfettung von Textilwaren, doch muß bezüglich der Arbeitsweise auf das Original verwiesen werden. Das neue Verf. arbeitet nach Vf. weit schneller und daher ökonomischer als die andern bekannten Methoden. (Les Corps Gras industriels **34**. 354—56. 15/6.) ROTH-Cöthen.

J. Freundlich, *Über Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol.* Absoluter oder überhaupt hochprozentiger A. löst Seifen, ohne sie zu dissoziieren. Mit dem höheren Molekulargewicht steigt die Unlöslichkeit der Seifen in A., nur die Seifen ungesättigter Fettsäuren, namentlich der Ölsäure, sind viel leichter l. als die selbst eine geringere Anzahl von C-Atomen besitzenden gesättigten Fettsäuren. Genau so liegen die Verhältnisse bei Wasser als Lösungsmittel. 100 ccm 95%ig. A. lösen bei 22° 1,136 g $KC_{16}H_{31}O_2$; 1 Tl. $KC_{18}H_{35}O_2$ löst sich in 6,6 Tln. sd. A., 1 Tl. $KC_{18}H_{33}O_2$ in 2,15 Tln. A. Die vom Vf. untersuchten Fette ließen 4 verschiedene Gruppen erkennen: I. Gruppe: *Ricinusöl, Sesamöl, Cocosöl, Cottonstearin, Speiseleinöl, Mohnöl.* Die 5%ige Seifenlsg. — hergestellt durch Verseifung von etwa 1 g Fett mit genau 20 ccm alkoh. $^1/_2$-n. KOH, D. 0,85 — ist bei einer Temp. von etwa 10° klar. — II. Gruppe: *Schweineschmals, Butter, Palmöl, raffiniertes Rüböl, technisches Sonnenblumenöl, rohes Rüböl.* Die $1^1/_4$%ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — III. Gruppe: *Rindertalg, Erdnußöl, Hammeltalg.* Die 0,31%ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — IV. Gruppe: *Mimusops-Djave-Fett, Stearin.* Die 0,16%ige Seifenlsg. ist bei 10° klar. — Die gewählten Konzentrationsverhältnisse sind natürlich willkürliche; die verd. Lagg. wurden aus den zunächst wie bei Gruppe I hergestellten konz. Lagg. durch Vermischen mit dem gleichen Volumen absoluten A. erzeugt. Bezüglich der Erklärung der verschiedenen Löslichkeit der Kaliseifen muß auf das Original verwiesen werden. Schließlich teilt Vf. noch einige Trennungsverss. bei Erdnußöl, Schweineschmals, Stearin und Hammeltalg mit; bei einer Filtration der Seifenlsgg. bleiben oben auf dem Filter die Seifen hochmolekularer

Digitized by Google

fester Fettsäuren, im Filtrat finden sich die Seifen niedrigmolekularer Fettsäuren und der Ölsäure. Eine bestimmte Methode läßt sich natürlich ohne reichliches analytisches Material nicht ausarbeiten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 133 bis 136. Juni u. 160—61. Juli. Mannheim. Lab. d. Palminwerke H. SCHLINCK & Co.). ROTH-Cöthen.

F. W. Dafert und **J. Wolfbauer**, *Über harzhaltige Seifen.* Auf Grund praktischer Verss. konnten Vff. nachweisen, daß ein Harzzusatz den Waschеffekt nicht erhöht, sondern daß harzhaltige Prodd. im Vergleich zu harzfreien Seifen gleicher Herkunft bei Verwendung in der gewöhnlichen praktischen Wäscherei technisch minderwertig sind. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 163—64. 15/6. Wien. K. K. landwirtsch. chem. Vers.-Stat.) BRAHM.

Jürgen Fortmann, *Die Industrie der Teerprodukte.* (Chem. Ztschr. **7**. 89—94. 1/5.; 113—19. 1/6.; 125—30. 15/6. Schwientochlowitz.) BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Elektrolytische Bleicherei.* Studien über die ökonomische *Fabrikation von Alkalihypochloriten* auf elektrolytischem Wege. (Revue générale de Chimie pure et appl. **1908**. 220—31. 14/6.) JOST.

Robert Nowotny, *Fluoride als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste.* Praktische Verss. über das Imprägnieren von Telegraphenstangen mit *Zinkfluoridlösung* ergaben eine wesentliche Überlegenheit gegenüber den mit $CuSO_4$ imprägnierten Stangen. Zur Imprägnierung diente ein saures Salz der Zus. $ZnF_2 \cdot 2HF$. Die Anwesenheit der freien Flußsäure (etwa 0,3%) erhöht die antiseptische Wrkg. Das in einem längeren Einlaugen der lufttrockenen Stangen in der konservierenden Fl. bestehende **Tränkungsverfahren** erwies sich als praktischer, als das **Boucherieverfahren**, welches derart ausgeführt wird, daß so lange Fl. auf die Holzstämme aufgetröpfelt wird, bis die Abtropfflüssigkeit einen bestimmten Bé.-Gehalt hat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 164—66. 15/6. Wien. Handelsministerium.) BRAHM.

Luigi Ermanno Cavazza, *Beitrag zum Studium der Gerbstoffe.* (Vorläufige Mitteilung.) (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 13—20. — C. **1908**. I. 1648.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 200006 vom 13/2. 1907. [6/7. 1908].

Kurt Hiehle, Nürnberg, *Verfahren zur Erhitzung von Gasen oder Gasgemengen, z. B. von Luft, durch elektrische Flammen.* Dieses Verf. bezweckt, beliebig große, elektrische Energiemengen in Wärme in einer einzigen Flamme von höchstmöglicher Temp. und verhältnismäßig geringer Oberfläche umzusetzen; erreicht wird dies dadurch, daß die Gase zwischen zwei Elektroden hindurchgeführt werden, welche so ausgebildet sind, daß zwischen ihnen eine in der Durchflußrichtung des Gases divergente **Düse** entsteht, durch welche das Gas (Luft) zugeleitet wird, und welche eventuell ringförmig ausgebildet sein kann. Infolge dieser *düsenartigen Elektrodenausbildung* wird der an dem engsten Düsenquerschnitt entstehende Flammenbogen ähnlich wie beim SIEMENSschen Hörnerblitzableiter aus dem Raume zwischen den Elektroden herausgeschleudert, und die größte Hitze erst in einiger Entfernung von den Polen entwickelt, so daß diese vor der zerstörenden Wrkg. der Höchsttemp. geschützt sind. Das Hinausschleudern der Flamme aus dem Düsenraum wird teils

Digitized by Google

durch die aus der Elektrodenform sich ergebende dynamische Wrkg. des elektrischen Stromes, teils durch die Ausdehnung der erhitzten Gase bewirkt; es kann noch dadurch befördert werden, daß durch vorherige Kompression oder durch Absaugen der erhitzten Gase ein Überdruck vor der Düse erzeugt wird. Zur Erhöhung ihrer elektrischen Leitfähigkeit werden die Arbeitsgase, möglichst an den heißen Abgasen, vorgewärmt. Sie können entweder sämtlich durch die Düse geführt werden, oder es kann auch ein Teil derselben auf beliebig anderem Wege der Flamme zugeführt werden. Die Regulierung der Größe u. Temp. der Flamme kann durch Änderung des Düsenquerschnitts, z. B. durch gegenseitiges Verschieben der Elektroden, erfolgen.

Kl. 12i. Nr. 200138 vom 8/3. 1906. [9/7. 1908].

Max Platsch, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasen im elektrischen Lichtbogen unter Kühlung der Reaktionsprodukte.* Das Verf. bezweckt die *Kühlung der Reaktionsgase* in rationellerer Weise wie bisher, u. zwar dadurch herbeizuführen, daß staubförmige, feste, vorzugsweise sauerstoffabspaltender Substanzen, wie *Superoxyde*, als Kühlmittel in den den Lichtbogen verlassenden Gasstrom eingeführt werden. Die genannten Körper haben ein sehr großes Wärmeabsorptionsvermögen und kühlen deshalb die Reaktionsgase sehr stark. Sie verdünnen die Gase nicht und sind aus diesen leicht abzuscheiden. Der abgespaltene, in status nascens befindliche Sauerstoff bewirkt eine Erhöhung der Stickoxydausbeute. Endlich sind die Oxyde auch leicht zu regenerieren und von entstandenem Nitrit, bezw. Nitrat leicht zu trennen.

Kl. 12i. Nr. 200291 vom 16/11. 1906. [11/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 171991 vom 2/4. 1905; vgl. C. 1906. II. 379.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer wasserfreier Hydrosulfite.* Diese Abänderung des Verf. des Hauptpatents beruht auf der Beobachtung, daß kurzes Erhitzen auf hohe Temp. und sehr rasches Trocknen weit weniger gefährlich für die Zers. des Natriumhydrosulfits ist als das früher geübte Verf.: langes Erhitzen auf niedrige Temp., z. B. im Vakuum, u. zwar ist dies dem Umstand zuzuschreiben, daß sich auf diese Weise intermediär Anhydrid bilden kann. Bringt man z. B. Natriumhydrosulfithydratpreßkuchen in dünner Schicht auf eine z. B. mit starkem Dampfdruck von innen auf über 100° geheizte hohle Platte, so schmilzt die M. nicht etwa zu einer klaren Fl., sie wird vielmehr augenblicklich breiig weißlich, weil sich anhydrisches Salz abscheidet, Hydratwasser wird frei u. verdunstet bei der hohen Temp. rapid, bis schließlich eine harte M. von sehr hohem Titer an Hydrosulfit zurückbleibt. Das Verf. kann z. B. in der Weise ausgeführt werden, daß man festes *Natriumhydrosulfithydrat* oder einen feinen, zweckmäßig schwach alkal. gehaltenen Brei oder eine ebensolche konz. Natriumhydrosulfitlsg. kontinuierlich auf eine stark mit Dampf geheizte Platte oder auf ein endloses, irgendwie, z. B. durch Dampfplatte oder -zylinder, beheiztes Band (bezw. Sieb oder Drahtnetz), oder auf eine rotierende geheizte Walze oder zwischen zwei in entgegengesetztem Sinne laufende geheizte Walzen aufbringt u. hierbei das W. infolge der hohen Temp. der Heizfläche rasch verdampft; das Verdampfen kann auf diese Weise sogar an offener Luft geschehen, zweckmäßiger ist es jedoch, die Luft tunlich abzuhalten. Die Verdampfung kann noch beschleunigt werden durch Beseitigung des W. unter vermindertem Druck, oder, falls stark genug geheizt wird, um die Temperaturerniedrigung durch Verdampfung wieder auszugleichen, durch Vakuum; im letzteren Falle ist es zweckmäßig, die gleichmäßige Zuführung des Breies mittels Schnecke und Verteilungswalzen zu bewirken. Ferner hat es sich besonders vorteilhaft erwiesen, dem Hydro-

Digitized by Google

sulfithydrat oder der Lsg. indifferente Körper zuzuführen, welche das trockene Hydrosulfitpulver vor der Lufteinw. schützen, wie z. B. insbesondere *Gummilösung*, ferner *Stärke-*, *Melasse-*, *Traganth-* usw. Lsg. Doch sind diese Zusätze nicht unbedingt nötig. Das auf die vorbeschriebenen Arten getrocknete, zweckmäßig, z. B. durch Einfallenlassen in k. Toluol gekühlte, von der Trockenvorrichtung mittels geeigneter Vorrichtungen, z. B. Abstreichevorrichtung bei Zylinder, oder Brechvorrichtung bei Band, Sieb oder Drahtnetz, abgenommen, sehr dichte Prod. ist — besonders nach völligem Nachtrocknen im Vakuum — sehr beständig.

Kl. 12i. Nr. 200199 vom 7/5. 1907. [10/7. 1908].

Edmond Cantenot, Lons-le-Saunier, *Apparat zum kontinuierlichen Verdampfen von Salzlösungen*. Mittels dieses App. wird bezweckt, das Temperaturgefälle beim Verdampfen von Salzlsgg. in *Mehrkörperapparaten* möglichst niedrig zu halten; dies soll nun dadurch erreicht werden, daß die ringförmig gestalteten, am Boden mit je zwei Salzauffangbehältern in Verb. gebrachten Verdampfungskammern in ihrem Inneren mit freiliegenden Rohrringgruppen versehen sind, von denen die zur untersten Verdampfungskammer gehörende Gruppe mit Frischdampf gespeist wird, während die in den darüber befindlichen Kammern gelegenen Rohrringgruppen jeweils mit dem Hohlraum des Doppelbodens derselben in freier Verb. stehen und von diesem mit von der nächst unteren Kammer herkommenden Dampf gespeist werden, um als zusätzliche Heizfläche den Doppelboden hinsichtlich Heizwrkg. zu unterstützen, so daß ohne Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit das *Temperaturgefälle* zwischen den aufeinanderfolgenden Verdampfungskammern verringert wird. Infolgedessen braucht die Anfangstemp. des Heizdampfes weniger hoch gewählt zu werden, oder es kann bei gleichbleibender Anfangstemp. die Anzahl der übereinander gestapelten Verdampfungskammern beträchtlich vermehrt werden, wodurch der App. für den Großbetrieb sehr geeignet wird, was noch dadurch unterstützt wird, daß infolge der ringförmigen Gestaltung der Verdampfungskammern deren radiale Weite sehr groß genommen werden kann. — Die ringförmige Gestaltung der Verdampfungskammern läßt ferner das Triebwerk für die zur Loslösung des abgelagerten Salzes dienenden Kratzer und für auf den Rohrringgruppen schleifende Reiniger innerhalb des mittleren freien Raumes des App. verlegen.

Kl. 12o. Nr. 199583 vom 2/6. 1906. [20/6. 1908].

Albert Droste, München, *Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure aus celluloschaltigen Materialien*. Die bei Einw. alkal. Permanganatlsg. auf *Cellulose* anfänglich entstehende Oxalsäure geht zum größten Teil unter dem weiteren Einfluß dieses Oxydationsmittels in Kohlensäure über. Es wurde nun gefunden, daß die intermediär auftretende *Oxalsäure* vor weiterer Zers. geschützt werden kann, wenn das Permanganat in sodaalkal. Lsg., ferner auch, wenn Permanganat — oder vorteilhafter Manganat — in ätzalkal. Lsg. (Natron- wie Kalilauge) gewisser Konzentration zur Anwendung gebracht wird, unter deren Einfluß die Ausscheidung der gebildeten Oxalate erfolgt. Die Oxydation zu Oxalsäure vollzieht sich unter diesen Bedingungen bereits in der Kälte und äußerst glatt; sie gibt Ausbeuten, welche die bei der Verschmelzung von cellulosehaltigen Materialien mit Ätzkali erhaltenen noch übertreffen. Die Ausführung des Verf. geschieht in der Weise, daß *Holzwolle*, *Sägespäne*, zerkleinerte *Holz-* oder *Papierabfälle* usw. mit der etwa 50-fachen Gewichtsmenge einer Auflösung von Natriumcarbonat, D. 1,04—1,1, bezw. einer Ätzalkalilsg. vom gleichen D. übergossen u. unter kräftigem Rühren die infolge des abweichenden Cellulosegehaltes der zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien durch eine Vorprobe festzustellende Menge gepulverten Permanganats, bezw. Manganats zuge-

Digitized by Google

setzt wird. Dabei findet eine spontane Temperatursteigerung statt. Wird das Gemisch genügend lange unter häufigem Rühren sich selbst überlassen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temp. Umsetzung zu Oxalsäure ein. Der Oxydationsprozeß kann aber auch durch Anwendung höherer Tempp. beschleunigt werden. Hierzu wird das Gemisch nach Eintragen des Oxydationsmittels bei gewöhnlicher Temp. und 12—20-stündigem Stehen unter zeitweisem Durchrühren auf Wasserbadtemp. erhitzt und darauf einige Zeit unter ständigem Rühren und Ersatz des verdunsteten W. gehalten.

Kl. 12e. Nr. 199618 vom 15/9. 1904. [19/6. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.* Das Verf. zur Darst. haltbarer Doppelverbb. von *Aldehyden* mit Reduktionsprodd. der *schwefligen S.* besteht darin, daß man auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen eines Aldehyds und Zinkstaub oder Eisen schweflige S. bis zum Verschwinden der Metalle, d. h. die äquimolekulare Menge, einwirken läßt. Man kommt so direkt zu reinen *Aldehyd-Hydrosulfiten*, frei von Aldehyd-Bisulfit und anderen Salzen. Man erhält, je nachdem man bei der Reaktion wenig oder viel W. oder eine andere indifferente Fl. zugibt, ein festes oder pastenförmiges Reaktionsprod., bestehend aus der gesuchten wl. *Zinkhydrosulfitverb.* Die Beschreibung enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Formaldehyd.*

Kl. 12e. Nr. 199619 vom 31/12. 1905. [20/6. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.* Läßt man auf aromatische Verbb. mit reaktionsfähigen Halogen- oder Nitrogruppen *Thioglykolsäuren* in Ggw. von Alkalien oder alkal. wirkenden Salzen einwirken, so wird das Halogen oder die Nitrogruppe durch das Radikal $\cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ersetzt, und man erhält die entsprechenden *Arylthioglykolsäuren.* Eine Reduktion von Nitrogruppen findet hierbei nur in untergeordnetem Maße statt. — Aus *p-Nitrochlorbenzol* und *Thioglykolsäure* entsteht *p-Nitrophenylthioglykolsäure*, lange, gelbliche Nadeln (aus W. oder A.), F. 152°. — *o-Nitrophenylthioglykolsäure* schm. bei 157°. — Aus *o,p-Dinitrochlorbenzol* erhält man *Dinitrophenylthioglykolsäure*, F. 167—168°; wl. in W. und A.; ll. in Alkalien. — *o-Dinitrobenzol* liefert dieselbe *o-Nitrophenylthioglykolsäure*, wie *o-Nitrochlorbenzol.*

Kl. 12q. Nr. 199624 vom 13/1. 1907. [24/6. 1908].

Georges Imbert und **Konsortium für elektrochemische Industrie,** G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Glycinen und Derivaten derselben.* Aromatische Glycine wurden bisher durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Monohalogenessigsäurederivaten hergestellt. Es wurde nun gefunden, daß die letzteren vorteilhaft durch Dihalogenvinyläther ersetzt werden können, welche (vgl. franz. Pat. 375167 und brit. Pat. 5014/1907) leicht zugängliche Körper sind. Die Entstehung der aromatischen Glycinderivate aus den Dihalogenvinyläthern kann in der Weise erklärt werden, daß man sich die letzteren intermediär in Monohalogenessigester umgelagert denkt:

$$C_2Cl_2H \cdot OC_2H_5 + HOH = HCl + CH_2Cl \cdot COOC_2H_5.$$

Die Rk. wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man 1 Mol. Dihalogenvinyläther mit etwa 3 Mol. des aromatischen Amins in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. erhitzt, wobei man auch statt eines Überschusses äquimolekulare Mengen des betreffenden Amins verwenden und während der Rk. allmählich andere säurebindende Substanzen (wie Erdalkalicarbonate) unter Vermeidung eines Überschusses

Digitized by Google

zusetzen kann. Man erhält so ein Gemisch von *Arylglycinester* und *Arylglycinamid* (bezw. *-toluid* etc.), deren gegenseitiges Mengenverhältnis von den Arbeitsbedingungen abhängt. — So wird ein Gemenge von 90% *Phenylglycinester* und 10% *Phenylglycinamid* durch Erhitzen eines Gemisches von *Dichlorvinyläthyläther* und *Anilin* und W. erhalten. An Stelle des Dichlor- kann auch der *Dibromvinyläthyläther* verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 199690 vom 1/4. 1906. [30/6. 1908].

Albert Friedlaender, Berlin-Halensee, *Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.* Um wasserunl. oder wl. *Hydroxylderivate aromatischer KW-stoffe*, welche außer einer Hydroxylgruppe noch weitere Gruppen enthalten, in W. l. zu machen, werden sie nun mit wasserl. aromatischen *Hydroxylderivaten*, gegebenenfalls unter Zusatz von W., vermischt. So wird eine *Mischung der verschiedenen Kresole* oder *Reinkresole* durch Zusatz der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge *Resorcin* vollständig wasserl.; ein Gemisch von 1 kg Resorcin mit 100 g *Thymol* ist vollständig wasserl., auch kann man gleichzeitig je 100 g *Benzoesäure* und Thymol anwenden; 1 kg *Alizarin* wird bei gewöhnlicher Temp. von etwa 60 kg durch wenig Wasserzusatz verflüssigten *Phenols* mit rotbrauner Farbe gelöst. Beim Eingießen in W. scheidet sich das Alizarin nur zum Teil wieder aus, ein Teil bleibt mit rosenroter Farbe gelöst; 50 g *Guajacol* im Gemisch mit 110—120 g Resorcin sind vollständig wasserl.; 1 kg Kresol wird in eine Lsg. von 4 kg *Brenzcatechin* in W. gegossen. Die klare Lsg. läßt sich beliebig mit W. verdünnen; *p-Nitrophenol* wird durch die ungefähr vierfache Menge Resorcin wasserl. — Dabei kann man das feste Gemisch transportieren und erst im Gebrauchsmoment lösen. Man erhält so zunächst konz. Lsgg., die weiter verd. werden können. Man kann in dieser Weise *Pastillen für Mundwässer, kosmetische Zwecke* u. dgl. herstellen.

Kl. 12q. Nr. 200064 vom 9/3. 1907. [6/7. 1908].

F. Hoffmann-La Roche & Cie, Basel, *Verfahren zur Darstellung von in Wasser unlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Kondensationsprodukten aus Halogenphenolen, Formaldehyd und Ammoniak.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *Halogenphenole*, z. B. *Chlorphenol, Jodphenol, Dibromguajacol, Dibromnaphthol, Tribromphenole* und andere, sich, wie es von den einfachen Phenolen bereits bekannt ist (Pat. 99570, vgl. C. **99**. I. 462 u. franz. Pat. 335725) ebenfalls mit *Formaldehyd und Ammoniak kondensieren lassen*, wenn man die Halogenphenole mit wss. Formaldehyd- u. Ammoniaklsg. vermischt, nach beendeter Rk. zur Trockene eindampft und die so erhaltenen Kondensationsprodd. durch Umlösen und Wiederausfällen reinigt. Infolge ihrer Eigenschaft, Formaldehyd abzuspalten, können die neuen Prodd. als *Pulverantiseptika* Verwendung finden. Nach BECHHOLD u. EHRLICH (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 173) wirken die halogenhaltigen Phenole stärker baktericid als ihre Muttersubstanzen, so daß die neuen Körper auch eine höhere antiseptische Kraft als die bekannten Verbb. haben; außerdem sind sie noch bedeutend weniger giftig, was für ihre praktische Anwendung von Wichtigkeit ist. — Die *neuen Kondensationsprodukte* sind geruchlose, mehr oder weniger (hellgelb, zitronengelb, gelb, braun, bezw. hellbraun) gefärbte Pulver, die in W. unl., aber sll. in Chlf., schwerer l. in Eg., h. A. und Bzl. sind. Dagegen sind die im Patent 99570 beschriebenen Körper in allen bekannten Lösungsmitteln unl. und konnten daher wohl auch schlecht gereinigt werden. Durch ihre Unlöslichkeit in W. unterscheiden sie sich von den nach dem Verf. der franz. Patentschrift 335725 erhaltenen Verbb., welche wegen ihrer Wasserlöslichkeit als örtlich wirkende Pulverantiseptika ungeeignet sind. Da die Verbb. nicht flüchtig sind, wie andere Pulverantiseptika,

Digitized by Google

z. B. Jodoform, und ihre Lsgg. sich leicht auf Textilfasern aufbringen lassen, so eignen sie sich auch gut für die Herst. von *Verbandstoffen*. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der *Kondensationsprodukte* aus *o-Chlorphenol*, *p-Jodphenol*, *4,5-Dibromguajacol*, *1,6-Dibrom-2-naphthol* und *2,4,6-Tribromphenol*.

Kl. 12q. Nr. 200065 vom 21/7. 1907. [6/7. 1908].

A. Michaelis, Rostock, *Verfahren zur Darstellung von p-Dimethylaminophenylarsinsäure*. Die bereits von A. Michaelis u. V. Bruder (Liebigs Ann. **320**. 295) durch Oxydation von p-Dimethylanilinarsenoxyd, $C_6H_4{<}^{N(CH_3)_2}_{AsO}$, mit Quecksilberoxyd bei Ggw. von W., aber nur in sehr schlechter Ausbeute dargestellte p-Dimethylaminophenylarsinsäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, läßt sich nun in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man das *p-Dimethylanilinarsenoxyd* (alle Oxydationsmittel in saurer Lsg. färben das p-Dimethylanilinarsenoxyd sofort blau oder rot) in alkal. Lsg. mit *Wasserstoffsuperoxyd* behandelt. — Die mit verd. Essigsäure ausgefällte u. daraus umkrystallisierte Arsinsäure bildet lange, schmale Blättchen, schm. beim Erhitzen nicht und zers. sich bei höherer Temp. Die frühere Angabe (s. oben), daß die S. sublimierbar sei, hat sich als Irrtum erwiesen. Die S. ist wl. in k. W. und A., leichter l. in h. A. und h. verd. Essigsäure, sowie in Mineralsäure. Leicht löst sie sich in wss. Alkalien. Sie und ihr Natriumsalz, $(CH_3)_2NC_6H_4AsO{<}^{OH}_{ONa} + 5H_2O$ (aus einer Lsg. der S. in W. und der erforderlichen Menge Soda glänzende Blättchen), sollen wie die p-Aminophenylarsinsäure und deren Natriumsalz (*Atoxyl*) zu medizinischen Zwecken Anwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 200253 vom 9/7. 1907. [9/7. 1908].

H. C. Buer, Köln-Marienburg, *Verfahren zur Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Lupinen und anderer Hülsenfrüchte*. Das Verf. zur Herst. *bitterstoffreien Lecithins* aus *Hülsenfrüchten*, besonders *Lupinen*, beruht auf der Beobachtung, daß bei der Extraktion der rohen Hülsenfrüchte mit *Alkohol* zuerst die Bitterstoffe vom A. gel. werden, u. besteht im wesentlichen darin, daß man den durch Kochen mit 96%ig. A. aus den getrockneten Samen gewonnenen, zur Sirupdicke eingedampften Auszug mit einem aus 45 Volumenteilen A., 40—45 Volumenteilen W. und 10 Volumenteilen Ä., bezw. Bzn., Bzl. oder PAe. bestehenden Gemisch bis zur vollständigen Auflösung durchschüttelt u. das nach längerem Stehen aus der Lsg. abgeschiedene Lecithin von den in der Lsg. verbleibenden Bitterstoffen u. Fettbestandteilen abtrennt. — Die Ausbeute an Lecithin beträgt: bei geschälten Lupinen etwa 1—1½%, bei *Erbsen*, *Bohnen* etc. durchschnittlich 1% des verwendeten Rohmaterials.

Kl. 17g. Nr. 200053 vom 6/5. 1904. [9/7. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 27/6. 1903 gewährt worden.)

Raoul Pierre Pictet, Wilmersdorf b. Berlin, *Vorrichtung zum Trennen des Stickstoffs vom Sauerstoff in atmosphärischer Luft oder in anderen Gasgemischen*. Die Vorrichtung bezweckt die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff, z. B. aus Luft, durch kontinuierliche fraktionierte Dest. des verflüssigten Gemisches mittels der bei der Verflüssigung des komprimierten Gemisches frei werdenden Wärme; das wesentliche der Vorrichtung ist ein *Dephlegmator*, welcher aus übereinander angeordneten Sieben besteht, mittels dessen eine vollständige *Trennung von Stickstoff u. Sauerstoff*, wenn er mit einem Schneckenverdampfer, der an sich bereits bekannt ist (Pat. 162323, vgl. C. **1905**. II. 864) verbunden ist, erreicht wird. Durch den Schneckenverdampfer, dessen Windungen von dem zu verdampfenden

Digitized by Google

Gemisch durchflossen wird, werden gesonderte Ströme von Stickstoff und Sauerstoff mit wechselndem Gehalte gewonnen, welche sich durch Rektifikation leichter als ein gleichförmiges Gemich von Stickstoff und Sauerstoff trennen lassen.

Kl. 18b. Nr. 199710 vom 30/5. 1906. [24/6. 1908].

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Verbesserung von Legierungen, die aus Eisen und Nickel oder Eisen und Mangan oder Eisen, Wolfram und Chrom im Verhältnis ihrer Atomgewichte bestehen, durch Zusatz von Vanadium.* Ein äußerst dichter *Stahl von großer Festigkeit* und *hoher Elastizitätsgrenze*, der keine Neigung zur Rißbildung hat, wird nun dadurch erhalten, daß man den genannten Eisenlegierungen bis zu 3% *Vanadiumcarbid* zufügt, um neben dem bekannten Vanadiumzusatz einen gewissen Kohlenstoffgehalt in die Legierungen hineinzubringen. Das Vanadiumcarbid verbindet sich mit den übrigen Bestandteilen derselben zu *Perlitkrystallen*.

Kl. 21b. Nr. 200435 vom 16/5. 1907. [11/7. 1908].

Bruno Glatzel, Berlin, *Verfahren zur Verbindung der Elektroden von Thermoelementen.* Um bei Thermoelementen, die zum Nachweis oder zur Messung sehr schwacher Wechselströme dienen, die Verbindungsstelle der Elektroden mit möglichst wenig Masse herzustellen, wird nun eine beide Metalle verbindende Zwischenschicht auf elektrolytischem oder chemischem Wege erzeugt. Um den inneren Widerstand des Thermoelements möglichst niedrig zu machen, wird die Verb. zweckmäßig durch Niederschlagen eines besser als die Elektroden leitenden Metalles, z. B. Silber, hergestellt. Will man einen bestimmten *Übergangswiderstand* schaffen, dann wird die Verb. durch Niederschlagen eines gleich oder schlechter als die Elektroden leitenden Materials, z. B. Eisen, hergestellt.

Kl. 21f. Nr. 199961 vom 20/1. 1906. [24/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192290 vom 27/7. 1905; vgl. C. **1908**. I. 80.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Erhöhung des Leitungswiderstandes von Metallen, insbesondere von Glühkörpern aus schwerschmelzbaren Metallen für elektrische Glühlampen.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin ausgestaltet, daß an Stelle von oder neben Bor, Silicium u. Kohlenstoff, bezw. deren Verbb. die Elemente *Arsen* oder *Antimon* oder ein Gemenge beider, bezw. solche Verbb. derselben verwendet werden, die durch Hitze unter Abspaltung von Arsen und Antimon zerlegt werden. Die Einverleibung von Arsen und Antimon hat neben der Erhöhung des *Leitungswiderstandes* noch eine *Erhöhung des F. der Metalle* zur Folge, was für die Erzeugung von *Glühkörpern* von Wichtigkeit ist.

Kl. 21f. Nr. 199962 vom 29/3. 1907. [24/6. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. **1908**. I. 1007.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, *Verfahren zur Herstellung von besonders feinen Glühfäden aus Wolfram.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin ausgebildet, daß man an Stelle der Kolloide des Hauptpat. *Oxynitride des Wolframs* enthaltende *Kolloide* anwendet, welche man z. B. durch Reduktion von Wolframtrioxyd mit Cyankalium erhält; aus diesen werden nach dem Verf. des Hauptpat. zuerst plastische Massen, dann kolloide Fäden geformt und hierauf diese durch Erhitzen auf Weißglut in neutraler oder reduzierender Atmosphäre oder im Vakuum in krystallinisches Wolfram übergeführt.

Kl. 21f. Nr. 200300 vom 6/8. 1905. [4/7. 1908].

Wolfram-Lampen Aktien-Gesellschaft, Augsburg, *Glühfaden für elektrische Glühlampen und Verfahren zur Herstellung.* Die nach dem Verfahren des franz.

Digitized by Google

Pat. 347 661 *aus Wolframmetall hergestellten Glühfäden* sind infolge der praktischen Unschmelzbarkeit dieses Metalls nicht zum Sintern zu bringen und daher mürbe und zerbrechlich; um dies zu vermeiden, wird nun bei Herst. solcher Glühfäden dem *Wolfram* ein im Vergleich zu diesem leicht schmelzbares Metall, wie *Chrom, Vanadin, Niob, Tantal, Osmium, Ruthenium, Zirkonium* u. *Thorium*, zugesetzt. Das Verf. wird nun wie folgt ausgeführt: Die aus dem Gemenge von höchst feinverteiltem Wolframmetall, einem der vorgenannten Metalle u. einem organ. Bindemittel wie *Chlorsinkcellulose* oder *Eisessigkollodium* in üblicher Weise hergestellten Fäden werden nach event Denitrierung verkohlt u. hierauf auf chemischem Wege, z. B. durch Glühen in Wasserdampf oder Wasserstoffgas (nach Art der Wassergaserzeugung), entkohlt. Um den so erhaltenen Faden noch weiter zum Sintern zu bringen und dadurch dessen Elastizität etc. zu erhöhen, wird er nun mit Hilfe des elektrischen Stromes einige Sekunden der höchsten Temperatur ausgesetzt, die der Faden noch erleiden kann, ohne sich zu sehr zu deformieren. Anstatt dem Wolframmetall die betreffenden Metallpulver selbst zuzusetzen, kann man selbstverständlich auch ihre Oxyde oder sonstigen Verbb., insoweit dieselben von Kohle reduziert werden, zersetzen.

Kl. 22a. Nr. 200054 vom 24/2. 1907. [7/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 196924 vom 20/10. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1506.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Baumwollfarbstoffe*. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpatents hat sich ergeben, daß die dort benutzten *Naphtholdisulfosäuren* sich durch diejenigen der Konstitution: $OH : SO_3H : SO_3H = 1:4:6, 1:4:7, 1:4:8, 1:5:7, 2:3:6, 2:3:7$ und $2:5:7$ ersetzen lassen, und daß die so erhaltenen Farbstoffe ebenfalls ähnliche Azofarbstoffe des Handels durch die Reinheit der Nuance weit übertreffen. Die hier verwendeten Naphtholdisulfosäuren, welche teilweise zu den billigsten Ausgangsmaterialien der Farbstofftechnik gehören, waren bisher als Komponenten für *p-Diaminfarbstoffe* kaum von Bedeutung, um so überraschender ist auch hier der Effekt, welcher durch das eigenartige Zusammenwirken derselben mit der *2:5:7-Arylaminonaphtholsulfosäure* erzielt wird.

Kl. 22a. Nr. 200115 vom 23/4. 1907. [7/7. 1908].
(Zus.-Pat. zum Zus.-Pat. 199175 vom 11/4. 1907; vgl. S. 214.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen*. Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. wurde gefunden, daß man statt der diazotierten Schwefligsäureester des 1,8-Aminonaphthols oder der 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren auch die *acetylierten Diazoverbindungen* der genannten Körper verwenden kann, wobei man den Acetylrest entweder nach erfolgter Kuppelung mit den Mittelkomponenten aus den Zwischenprodd. oder erst nach weiterer Kuppelung mit den Endkomponenten aus den fertigen Disazofarbstoffen abspaltet.

Kl. 22a. Nr. 200263 vom 22/5. 1906. [9/7. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Diazoverbindung des praktisch bisher noch nicht angewendeten *2-Nitro-4-chloranilins* beim Kombinieren mit *β-Naphthol* einen leuchtend orangefarbenen Farbstoff liefert, welcher infolge seiner Wasserunlöslichkeit, seiner ganz hervorragenden Lichtechtheit, der guten Ölechtheit und Lackierfähigkeit und der sehr guten Kalkechtheit der mannigfachsten vorteilhaftesten Anwendungen in der *Lackfarbenfabrikation* fähig ist. Man kann den Farbstoff erzeugen, indem man die

Digitized by Google

Diasoverb. das 2-Nitro-4-chloranilins mit einer Lösung von β-Naphtholnatrium kombiniert, die zweckmäßig mit Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln versetzt worden ist. Zur Herst. von *Pigmentfarben* mittels dieses Farbstoffs kann entweder schon die Kupplung bei Ggw. eines der bekannten Substrate der Lackfabrikation (Tonerdehydrat, Schwerspat etc.) vorgenommen, oder es kann der fertig gebildete Farbstoff nachträglich mit Substraten vermischt (angeteigt oder trocken vermahlen) werden.

Kl. 22b. Nr. 199713 vom 7/3. 1907. [23/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 192201 vom 23/3. 1906; vgl. C. **1908**. I. 571.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthracenderivaten.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch derart ausführen, daß man an Stelle der *Acetylverbindungen sekundärer α-Aminoanthrachinonderivate deren Sulfosäuren* mit Hilfe von alkal. wirkenden Mitteln kondensiert. So erhält man aus *1-Acetylmethylaminoanthrachinon-5-sulfosäure* (erhältlich durch Acetylieren von *1,5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure* mit Essigsäureanhydrid) durch Kochen mit Natronlauge, bis sich keine unveränderte Acetylverb. mehr nachweisen läßt, eine sich beim Erkalten in gelben Flocken abscheidende *Pyridonsulfosäure*, welche sich in W. gelb, in kons. Schwefelsäure gelb löst; Zusatz von Borsäure bewirkt keinen wesentlichen Farbenumschlag. Ungebeizte Wolle wird in gelben Tönen angefärbt. Ganz analog verläuft die Rk. bei Anwendung anderer Sulfosäuren von sekundären Aminoanthrachinonen. So erhält man z. B. aus *1-Acetylmethylaminoanthrachinon-4-sulfosäure* ein *Pyridon*, das Wolle gelb anfärbt, aus *1-Acetylmethylamino-4-methylaminoanthrachinon-5-sulfosäure* einen Farbstoff, der ungebeizte Wolle schön blaustichig rot anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 199943 vom 15/6. 1907. [4/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. C. **1907**. II. 2009.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. und der beiden Zusatzpatt. 198909 und 199944 (vgl. S. 214 u. nachstehend) hat sich ergeben, daß man an Stelle der dort genannten monoorthosubstituierten Benzaldehyde auch folgende durch die Halogene oder die Sulfogruppe diorthosubstituierten *Benzaldehyde* verwenden kann: *2,6-Dichlorbenzaldehyd, 3-Nitro-2,6-dichlorbenzaldehyd, 3-Sulfo-2,6-dichlorbenzaldehyd, 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd, 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-6-chlorbenzaldehyd, 2,6-Disulfobenzaldehyd, 2,4-Disulfo-6-chlorbenzaldehyd, 2,4,6-Trichlor-3-oxybenzaldehyd, 2,4,6-Tribrom-3-oxybenzaldehyd, Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd* des DRP. 68583 (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. R. 636), *2,4,5,6-Tetrachlor-3-oxybenzaldehyd, Aldehydotrichlorchinondichlorid.* — Die damit erzielten Farbstoffe weisen noch gewisse Vorteile gegenüber denen der Vorpateute auf; so ist die Lichtechtheit eine bessere, und die bei den o-Chlorbenzaldehydfarbstoffen für manche Zwecke nicht genügende Alkali- und Walkechtheit steigert sich bei den o,o-Dichlorbenzaldehydderivaten zu einer sehr guten. Daß die zweite besetzte Orthostellung eine wichtige Rolle spielt, zeigt auch das Verhalten der Farbstoffe gegen Wolle in saurem Bad. Während nämlich o-Chlorbenzaldehydfarbstoffe die Wolle in saurem Bad nur ganz schwach anfärben, geben die o-o-Dichlorbenzaldehydderivate schon in saurem Bad intensive Färbungen. Die Nuance der chromierten Färbung ist beeinflußt durch die Natur des zweiten Orthosubstituenten insofern, als die o-Sulfogruppe wie bei den mono-o-substituierten Farbstoffen den Ton nach dem roten Teil des Spektrums verschiebt. Das zweite ortho-Halogen verändert die Nuance nur noch wenig nach grün hin.

Digitized by Google

Die Darst. der Aldehyde erfolgt nach bekannten Methoden aus KW-stoffen, Sulfokohlenwasserstoffen, o-o-dihalogenierten Aldehyden, m-Oxybenzaldehyden. Von noch nicht bekannten Aldehyden wurden folgende dargestellt:

2,6-Dichlorbenzaldehyd, aus *2,6-Dichlortoluol*; farblose Nadeln aus Lg., F. 70—71°. — 3-Nitro-2,6-dichlorbenzaldehyd, durch Nitrieren des *2,6-Dichlorbenzaldehyds*, farblose Blättchen aus Bzl., F. 76—77°. — 3-Sulfo-2,6-dichlorbenzaldehyd, durch Sulfonieren des *2,6-Dichlorbenzaldehyds*, läßt sich aus der Lsg. des Natriumsalzes mit Kochsalz in kleinen farblosen Krystallnadeln aussalzen u. gibt mit Phenylhydrazin eine schwefelgebe, swl. *Hydrazonverb.* — 2,3,6-Trichlorbenzaldehyd, aus *3-Amino-2,6-dichlorbenzaldehyd;* farblose Nadeln aus Lg., F. 86—87°. — 2,4,6-Trichlorbenzaldehyd, aus *4-Amino-2,6-dichlorbenzaldehyd* (Pat. 105103, vgl. C. **1900**. I. 239), farblose Nadeln aus Lg., F. 58—59°. — 2-Sulfo-6-chlorbenzaldehyd, entweder aus *2,6-Dichlorbenzaldehyd*, durch Behandlung mit 1 Mol. Natriumsulfit unter Druck oder durch Oxydation des *2-Sulfo-6-chlortoluols* mit Braunstein und Schwefelsäure; läßt sich aus der Natriumsalzlsg. mit Kochsalz in Form eines fein krystallinischen Nd. aussalzen u. gibt eine braungelbe, swl. *Hydrazonverb.* — 2,6-Disulfobenzaldehyd aus *2,6-Dichlorbenzaldehyd*, durch Erhitzen mit 2 Mol. Natriumsulfid unter Druck; läßt sich nicht aussalzen und gibt eine ll., hellgelbe *Hydrazonverb.* — 2,4-Disulfo-6-chlorbenzaldehyd, durch Oxydation des *2,4-Disulfo-6-chlortoluols* mit Braunstein u. Schwefelsäure; läßt sich nicht aussalzen und gibt eine ll. gelbe *Hydrazonverb.*

Kl. 22b. Nr. 199944 vom 28/5. 1907. [4/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 189938 vom 29/9. 1906; vgl. vorstehend.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. und des Zus.-Pat. 198909 hat sich ergeben, daß die zur Oxydation der bei jenem Verf. entstehenden Leukokörper benutzte Nitrosylschwefelsäure ersetzt werden kann durch *Salpetersäure* oder *aromatische Nitrokörper*, wie z. B. *Nitrokohlenwasserstoffe* und deren *Sulfosäuren* oder *Nitrophenole.* Die Verwendung dieser Oxydationsmittel hat in manchen Fällen den Vorteil, daß auch bei Anwesenheit des Oxydationsmittels von Anfang an Kondensation und Farbstoffbildung glatt verlaufen, was bei der Nitrosylschwefelsäure wegen ihrer Einw. auf die Oxycarbonsäuren nicht möglich ist. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. der schon im Hauptpat. beschriebenen *Farbstoffe aus 2,4-Disulfobenzaldehyd und Salicylsäure, aus 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd und o-Kresotinsäure und aus o-Sulfobenzaldehyd und o-Kresotinsäure* mittels der vorgenannten Oxydationsmittel.

Kl. 22b. Nr. 200014 vom 12/6. 1907. [8/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194253 vom 13/11. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1013.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, welche einerseits den Anthrachinonkern, andererseits den Benzanthronkern durch den Imidrest verbunden enthalten, werden in Analogie zum Verf. des Hauptpat. nun auch erhalten, wenn man nach jenem Verf. *Aminobenzanthrone* mit *Halogenanthrachinonen*, bezw. *Halogenbenzanthrone* mit *Aminoanthrachinonen* kondensiert. Die Patentschrift beschreibt die Darst, bezw. Eigenschaften der Farbstoffe aus *β-Chlorbenzanthron* (erhalten aus *β-Chloranthrachinon* u. *Glycerin* durch Einw. von Schwefelsäure u. einem Reduktionsmittel) + *α-Aminoanthrachinon*; aus *Chlorbenzanthron* (franz. Pat. 349531) + *α-Aminoanthrachinon*; aus *Aminobenzanthron* (erhalten durch Reduktion des Nitrobenzanthrons des franz. Pat. 349531) + *α-Chlor-*

Digitized by Google

anthrachinon; aus *α-Chlorbenzanthron* + *β-Aminoanthrachinon* u. aus 1,5-*Dichloranthrachinon* + *Aminobenzanthron*.

Kl. 22c. Nr. 199846 vom 4/6. 1907. [29/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 192529 vom 20/11. 1906; vgl. C. **1908**. I. 573.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallocyanine mit Ammoniak*. Eine der bekannten Kondensation der Gallocyanine mit den Aminen der Fettreihe sowie mit aromatischen Aminen entsprechende Kondensation desselben mit Ammoniak ist bisher nicht bekannt; es wurde nun gefunden, daß diese Kondensation ausführbar ist, jedoch nur mit denjenigen Gallocyaninen, welche sich von der Gallaminsäure ableiten, und nur in Ggw. eines aromatischen *Nitrokohlenwasserstoffs*, gemäß den Angaben des Hauptpat. Die so erhaltenen *Kondensationsprodukte aus den von der Gallaminsäure abgeleiteten Gallocyaninen und Ammoniak* sind in kons. Schwefelsäure mit rotbrauner Färbung l. Sie enthalten wahrscheinlich eine NH_2-Gruppe, da sie sich diazotieren lassen u. ihre Diazoderivate sich mit den gebräuchlichen Azokomponenten kuppeln lassen. Sie stellen dunkelbraune Pulver dar, die in W. fast unl. sind, sich in A. etwas lösen mit grünblauer Färbung. Zu ihrer gewerblichen Verwendung ist es vorteilhaft, die neuen Kondensationsprodd. in Leukoderivate überzuführen, deren Chlorhydrate in W. ll. sind u. auf chromierten Fasern lebhafte, reine, grünblaue Nuancen liefern, wodurch sie sich von den als Ausgangsprod. benutzten Gallocyaninen unterscheiden. Auch lösen sie sich in kons. Schwefelsäure mit rötlichbrauner Färbung, die bei Zusatz von W. kaum verändert wird, während ihre Ausgangsprodd. chromgebeizte Wolle in violettblauen Nuancen färben und sich in kons. Schwefelsäure mit blauer Färbung lösen, die auf Zusatz von W. rot wird.

Kl. 22c. Nr. 200016 vom 1/3. 1907. [9/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer Leukokörper aus Farbstoffen der Gallocyaninreihe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man durch Erhitzen von *Farbstoffen der Gallocyaninreihe* mit *Glycerin* mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln zu neuen *Leukokörpern* gelangt, die von den aus den entsprechenden Ausgangsprodd. in üblicher Weise hergestellten Leukoverbb. durchaus verschieden sind und vor letzteren den Vorteil bieten, daß sie im Druck zu erheblich blaueren, bezw. grüneren indigoähnlichen Tönen führen. — Die Leukoverbb. sind ll. Pulver; ihre *salzsauren Salze* bilden meist braune Lagg. Auf Zusatz von Natriumacetat oder Soda scheiden sich die freien Basen der Leukoverbb. aus. Die mit Natriumacetat gefällten Basen sind an der Luft ziemlich beständig und oxydieren sich nur langsam über Grün und Blau zu Violett. Die Lagg. der oxydierten Prodd. in verd. Mineralsäuren sind rot, in kons. Schwefelsäure blau. Die Dauer der Rk. variiert sehr mit der Höhe der Temp.; je niedriger diese ist, desto längere Zeit muß erhitzt werden. Das Gleiche ist der Fall bei Zugabe von die Temp. erniedrigenden Verdünnungsmitteln, wie W., A. etc. Die Prodd. können außer als Leukoverbb. auch nach der Oxydation als Farbstoffe Verwendung finden.

Kl. 22c. Nr. 200074 vom 20/4. 1907. [9/7. 1908.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 192971 vom 1/9. 1906; vgl. C. **1908**. I. 573.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Farbstoffs aus Gallocyanin*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Ausführung der dem Verf. des Hauptpatentes zugrunde liegenden Rk. nicht auf die Anwendung von Wasser als Verdünnungsmittel be-

Digitized by Google

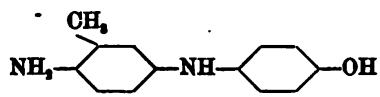
schränkt ist, sondern sich auch in anderen geeigneten Medien, z. B. *Alkoholen*, wie *Amylalkohol* u. A., *Nitrobenzol* etc., vollzieht. Verwendet man niedrig sd. Mittel, wie *Methyl- oder Äthylalkohol*, so ist es zweckmäßig, unter Druck bei über dem Kp. des verwendeten Mittels liegenden Temperaturen zu arbeiten, um die Reaktionsdauer abzukürzen.

Kl. 22e. Nr. 200075 vom 23/4. 1907. [7/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Gallocyaninreihe.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man bei der Kondensation von Farbstoffen der Gallocyaninreihe mit einer bestimmten Klasse von Aminen überhaupt keinen Farbstoff, sondern in glatter Weise Leukoverbindungen erhält. Die Amine, welche diese überraschende Wrkg. ausüben, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie den *Glycinrest* enthalten, wie z. B. *Phenyl-*, *Naphthyl-*, *Aminophenyl-*, *Dyalkylaminophenyl-*, *Oxyphenylglycin* etc. Auch die *Sulfo-* und *Carbonsäuren* dieser Basen sind mit gleichem Erfolge verwendbar. Diese Beobachtung ist von großer praktischer Bedeutung, da sich auf dem angedeuteten Wege für die Druckerei und Färbereitechnik wichtige Leukoverbb. in denkbar einfachster Weise herstellen lassen. Es genügt z. B., Gallocyanin in wss. Lsg. oder Suspension mit salzsaurem Phenylglycin zu erhitzen, um eine direkt für die Praxis verwendbare Lsg. einer Leukoverb. zu gewinnen. Über den Chemismus der Rk lassen sich zurzeit sichere Angaben noch nicht machen. Die meisten der so erhaltenen Leukoverbb. sind in W. sll., so daß sie nur schwer in fester Form zu isolieren sind; ihre frisch bereiteten Lsgg. sind meist gelbbraun bis braunrot gefärbt; auf Zusatz von Natriumacetat oder Soda fallen die gelb- bis blaugrünen Leukobasen aus, die sich in ersterem Falle nur langsam zu blau, in letzterem schnell zu violett oxydieren.

Kl. 22a. Nr. 199963 vom 15/12. 1901. [2/7. 1908].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung blauer, direkt färbender Schwefelfarbstoffe.* Aus p-Amino-p-oxydiphenylamin sind bereits nach verschiedenen Methoden direkt färbende blaue Schwefelfarbstoffe dargestellt worden, doch haben dieselben einerseits wegen der technisch schwierigen Darst. des Ausgangsmaterials und andererseits wegen ungenügender Affinität zur Baumwollfaser bisher keine Verwendung finden können. Demgegenüber liefert nun das durch gemeinsame Oxydation von *p-Aminophenol* u. *o-Toluidin* u. Reduktion des gebildeten *Indophenols* leicht erhältliche *p-Aminotolyl-p-oxyphenylamin* der nebenstehenden Konstitution einen weit überlegenen Farbstoff. Die Farbstoffschmelzen verlaufen einheitlicher und die Prodd. zeigen eine ausgezeichnete Affinität zur Faser. Gegenüber den aus den niederen Homologen gewonnenen Farbstoffen zeigt der neue Farbstoff den Vorzug lebhafterer Nuance, bedeutend überlegener Waschechtheit und größerer Affinität zur Faser. Durch Abänderungen der Schmelzbedingungen kann man die Nuance des Produkts variieren. Bei höheren Temperaturen erhält man grünlichere u. trübere, bei niederen Tempp. sowie beim Arbeiten in alkoh. Lsg. rötlichere, klarere Nuancen. Im übrigen aber bleiben die Eigenschaften der Farbstoffe im wesentdie gleichen.



Kl. 22d. Nr. 199979 vom 15/8. 1907. [3/7. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung,

Digitized by Google

daß Gemische von *aromatischen Dinitrokörpern*, welche keine Hydroxylgruppe enthalten, bezw. ihre Reduktionsprodd. und *Glycerin* im Verhältnis von 1 zu $^1/_2$ bis 1 Mol. bei dem Schwefelungsprozeß braune, intensive Farbstoffe liefern, welche ein vorzügliches Egalisierungsvermögen und sehr gute Echtheitseigenschaften besitzen, während die einzelnen Bestandteile des Gemisches keine brauchbaren Farbstoffe ergeben. Das Glycerin dient hierbei nicht als Verdünnungsmittel der Schmelze, wie in früheren Patentschriften wiederholt beschrieben, sondern es nimmt an der Rk. teil. So gibt *4 : 2 : 1-Dinitrochlorbenzol* einen braunen, chlorfreien Farbstoff. Außer diesen nennt die Patentschrift noch *m-Dinitrotoluol*, *m-Dinitrobenzol*, *Dinitrodiphenylamin* und *Bisdinitrophenylsulfid:*

$(NO_2)^{1,2}_2 \cdot C_6H_3—NH—C_6H_5$ und $(NO_2)^{1,2}_2 \cdot C_6H_3—S—S—C_6H_3(NO_2)^{1,2}_2$.

Dabei können die Mengen von Schwefel und Schwefelnatrium im Verhältnis zu dem Ausgangsmaterial in weiten Grenzen abgeändert werden, ohne wesentlich andere Resultate zu erzielen. Die Schmelze kann auch unter Zusatz von Schwermetallsalzen, wie *Kupfersulfat* und *Chlorzink* ausgeführt werden, die Nuance wird dadurch etwas voller u. blumiger, während die Echtheitseigenschaften im allgemeinen die gleichen bleiben.

Kl. 22e. Nr. 200207 vom 19/11. 1907. [9/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 172118 vom 29/7. 1905; vgl. C. **1906**. II. 650.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingruppe.* Bei weiterem Studium der für die *Photographie* wichtigen Farbstoffgruppe des Hauptpat. und ersten Zusatzpat. 175034 (vgl. C. **1906**. II. 938) wurde nun gefunden, daß man bei der Darst. der Farbstoffe den Formaldehyd durch die *Trihalogenmethane: Chloroform*, *Bromoform* oder *Jodoform* ersetzen kann.

Kl. 42c. Nr. 199202 vom 19/4. 1906. [9/6. 1908].

Henry Latham Doherty, Madison, V. St. A., *Calorimeter.* Dieses Calorimeter dient insbesondere zur schnellen Best. des calorimetrischen Wertes eines brennbaren Gases ohne Ausführung großer rechnerischer Arbeit. Das zu untersuchende Gas wird vollständig in einem Bunsenbrenner verbrannt, und die ganze Menge der bei der Verbrennung frei gewordenen Wärme durch W. absorbiert, welches beständig durch einen Kessel (Absorptionskammer) fließend erhalten wird. Die Temp. des W. vor dem Eintritt und nach dem Austritt in die, bezw. aus der Absorptionskammer wird gemessen u. das W. nach dem Austritt aus der Absorptionskammer in ein Gefäß geführt, welches das Gas vor seiner Verbrennung enthält; so wird das Gas, Vol. für Vol., vom W. verdrängt. Demgemäß geht durch die Absorptionskammer für jede Kubikeinheit verbrannten Gases dieselbe Kubikeinheit W., so daß zwischen der Menge des verbrannten Gases und der Menge des durch die Absorptionskammer geführten W. ein festes Verhältnis besteht. Wenn der Temperaturunterschied des W. vor und nach dem Durchgang durch die Absorptionskammer festgestellt wird, so wird hierdurch ein Mittel geboten, durch welches die Wärmemenge gemessen wird, die durch das Verbrennen des Gases erzeugt wird, d. h. der Unterschied in der Ablesung an den Thermometern, welche für den Einlaß und u. Auslaß des W. verwendet werden, multipliziert mit dem Koeffizienten der Wärmekapazität einer Kubikeinheit W., gibt den calorimetrischen Wert der Kubikeinheit Gas in Wärmeeinheiten. — Dabei wird die Temperatur des Untersuchungsgases auf diejenige des Untersuchungsraumes gebracht, indem man das Gas so lange in dem Gefaß läßt, bis es die Temperatur des Raumes angenommen hat. Die Verbrennungsprodd. läßt man aus der Absorptionskammer bei einer Temp. entweichen, die gleich derjenigen des Untersuchungsraumes ist, so daß also die einzige Wärme, welche das durch die Absorptionskammer geführte W. aufnimmt, diejenige ist,

Digitized by Google

welche der Verbrennung des Gases entspricht. Die Temp. der Abgase wird geregelt, indem man die Menge der Kühlflächen der Absorptionskammer verändert. Wenn demnach das Gas in dem Behälter unter einem beständigen Druck gehalten wird, u. das W. aus der Absorptionskammer in den Behälter mit einer Geschwindigkeit übergeht, welche derjenigen des aus u. zu dem Bunsenbrenner strömenden Gases gleich ist, dann wird hierdurch ein Mittel gewährt, um genau den calorischen Wert des Gases zu bestimmen, ohne Korrekturen für den Unterschied in der Temp. des Gases vor und nach der Verbrennung machen zu müssen. Es ist auch nicht notwendig, Korrekturen hinsichtlich des Unterschieds der Temperatur der zur Verbrennung notwendigen Luft und der Verbrennungsprodd. vorzunehmen.

Unter der Bedingung, daß das W. in den Behälter mit derselben Geschwindigkeit fließt, mit welcher das Gas ausströmt, u. daß das Gas zu dem Bunsenbrenner durch einen konstanten Querschnitt und unter konstantem Druck gelangt, durchfließt das W. die Absportionskammer in einem konstanten Verhältnis, so daß jeder Fehler ausgeschlossen ist, der von der hohen Wärmekapasität der Absorptionskammer herrühren könnte, und zwar wegen ihrer eigenen M. und der M. des in ihr enthaltenen W., vorausgesetzt, daß die Temperatur des W. beim Einfließen konstant bleibt. Wegen des konstruktiven Teils der App. wird auf die Patentschrift verwiesen.

Kl. 42i. Nr. 199384 vom 5/4. 1907. [13/6. 1908].

Paul Funke & Co., Berlin, *Verfahren zum Probenehmen bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Rahm oder besonders fettreicher Milch.* Zur Entnahme der Probe und zum Einführen derselben in das Butyrometer dient ein spritzenähnliches Instrument; um nun aber ein Vermischen des zu prüfenden Rahms u. dgl. mit der im Butyrometer befindlichen Schwefelsäure und dadurch bedingte Flockenbildung zu verhindern, ist die Spitze des Probenehmers umgebogen, so daß beim Einführen der Fl. in das Butyrometer der Flüssigkeitsstrahl gegen die Seitenwandung des Butyrometers gelenkt und dadurch ein ruhiges Aufschichten der Probe über S. bewirkt wird.

Kl. 48a. Nr. 199309 vom 13/10. 1907. [11/6. 1908].

Franz Fischer, Berlin, *Verfahren zum elektrolytischen Färben von Gegenständen mit metallisch leitender Oberfläche unter Benutzung derselben als Anode in einem Bade.* Die durch Niederschlagen von Bleisuperoxyd auf Gegenständen mit leitender Oberfläche durch anodische Behandlung derselben in einem Bleibade bewirkten Färbungen lassen sich, da diese Ndd. mit ihrer metallischen Unterlage in keiner Weise verwachsen, leicht abwischen und sind auch auf die braunschwarze Farbe des Bleisuperoxyds beschränkt. Mehrfarbige und festsitzende Färbungen werden nun auf Bleigegenständen oder auf mit einer Bleischicht versehenen Gegenständen dadurch erzielt, daß sie in einem Elektrolyten, welchen SS. oder l. Salze solcher SS., deren Bleisalze in der Badflüssigkeit wl. oder unl. sind, z. B. *Alkaliphosphate* enthält, anodisch behandelt werden. Je nach Temp., Stromdichte u. Behandlungszeit lassen sich gelbe, grünliche, braune oder rote Oxydschichten erzeugen, indem hierbei durch anodischen Angriff des Stroms die Bleioberfläche in verschieden gefärbte Oxydationsstufen des Bleies umgewandelt wird. Durch Erhitzen an der Luft können die Färbungen der Bleioxydschichten auch noch variiert, z. B. gelbbraune in mennigfarbene übergeführt werden; auch kann man sie durch Behandlung mit H_2S in blauschwarze Schichten von Schwefelblei umwandeln. Daß durch die Stärke der Oxydschicht die Färbungen variiert werden können, liegt auf der Hand.

Schluß der Redaktion: den 13. Juli 1908.

Digitized by Google

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger und gasförmiger Massen im Grofsbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Preis 3 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der denkbar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

Nicht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer Fabrikate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird die Broschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem Blick die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufriedenstellenden Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch Bergwerks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie die Anwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur soviel sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt, daß die zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei welcher zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und Ansammlung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer ebenso schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff gibt dazu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern selbst vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.

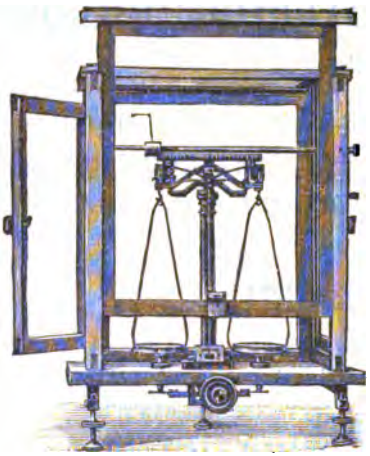
Wie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode ein verbilligendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen und Zuckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte — und die Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser Dank wissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht mehr gezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu verseuchen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten ebenso zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-Quelle war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen, diese Verunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

Digitized by Google

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.

PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [226]

Vertreter in allen Ländern.

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf

liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen,** infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Präservenfabrik, gut einger., Kont Warenvorrat, Ele tromotor, 6 Dörröfen, 16000 Mk. [2 **H. Beuster Nachf., Berlin, Stralauer Allee 2**

Verwertung

für kieferne Sägespäne und ein Ver fahren, Sägespäne als Viehfutter z verwerten sucht [26 **Oderberg-Bralitz. C. Müller**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
SEP 28 1908
HARVARD COLLEGE.

Nr. 5. S. 369—468.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 5. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. L. Bloch.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

de Koninck (L. L.), Schutzapp. für Trockenschränke etc. 369.

v. Ignatowsky (W.), Spiegelkondensor 369.

Record (F.), App. zur Extraktion fester Körper und gleichzeitigen Filtration der so erhaltenen Lsg. 369.

Schmidt (J.), Laboratoriumsmaischwerk 369.

Müller (G.), Zirkulationsbürette 370.

Lespieau (R.), Gestell für kryoskopische Messungen 370.

Crookes (W.), Iridiumtiegel bei chem. Operationen 371.

Hildebrand (J.), Spektralphotometer 371.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Haussen (C. J. T.), Chem. und physikal. Berechnungen 372.

Rankin (D. J.), Potentialenergie der Elemente 372.

Andrejew (N.), Anwendung der opt. Eigenschaften der Fll. zur Unters. ihrer Polymerisation etc. 372.

Hantzsch (A.), Zustand der Stoffe in absol. H_2SO_4 373.

Gaillard (G.), Die von einigen Körpern zur Lsg. gebrauchte Zeit 373.

Woudstra (H.W.), Innere Reibung kolloidaler Ag-Lagg. 374.

Michaelis (L.), Binäre Elektroden und elektrochemische Adsorption 374.

Guye (C. E.) u. Bron (A.), Potentialdifferenz u. Stabilität des Wechselstrombogens zwischen Metallen 374.

Schulze (G.), Elektrolyt. Ventilwirkung von Zn, Cd etc. 375. — Elektrolyt. Gleichrichtung von Wechselstrom 376.

Van Deventer (Ch. M.) u. Van Lummel (H.), Al und die Spannungsreihe 376. — Galvanische Selbstveredelung von Metallen 377.

Van Laar (J. J.), Al und die Spannungsreihe 376.

Digitized by Google

Le Blanc (M.) u. Davis (J. H.), Massenwirkungsgesetz bei stiller elektr. Entladung 377.
Eucken (A.), Theorie der elektrischen Nervenreizung durch Kondensatorentladung 378.
Planck (M.), Kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase 378.
Devaux-Charbonnel, Photographie des Wortes 378.
Dember (H.), Lichtelektrische Kanalstrahlen 378.
Greinacher (H.), Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern 378.
Eve (A. S.), Geschwindigkeit der α-, β- und Sekundärstrahlen radioaktiver Stoffe in einem elektrischen Felde 379.
Sarasin (E.) u. Tommasina (Th.), Verdoppelung der Entaktivierungskurve von Leitern, die mit einer dielektrischen Schicht bedeckt und aktiviert werden 379.
Grüneisen (E.), Kompressibilität, thermische Ausdehnung, Atomvol. und Atomwärme der Metalle 379.
Richmond (H. D.), Wasserdampfdest. 380.
Dehn (W. M.), Demonstration der Gasgesetze 380.
Rebenstorff (H.), Voltametrische Messungen 380.
König (B.), Phosphorwasserstofferzeugung 381.

Anorganische Chemie.

Rotinjanz (L.), Zähigkeitsänderung des fl. S 381.
Usher (F. L.), Löslichkeit von Stickoxyd in wss. Lsgg. von Ferrosulfat etc. 381.
Berger (E.), Phosphoroxybromid 381.
Woodiwiss (G.), Nichtmetallische Elemente in bezug auf Valenz und D. 382.
Fischer (Franz) u. Hähnel (O.), Zerstäubung der Kathoden in verd. Gasen 382.
Bogorodski (A.), Spezif. Elektrolyt. Leitfähigkeit des geschmolzenen Kalium- und Natriumnitrats 382.
Erdmann (H.) u. Nieszytka (Th.), Naphthalinsulfosaure Salze des Ce 382.
Erdmann (H.) u. Wirth (F.), Seltene Erden 383.
Crookes (W.), Scandium 384.
Van Deventer (Ch. M.), Amalgamiertes Zn 385.
Russ (S.), Elektrische Ladung des aktiven Beschlages von Aktinium 385.
Tananajew (N.), Elektrolyt. Darst. des chemisch sehr reaktionsfähigen Ag 385.
Rây (P. Ch.), Molekularvol. der Nitrite des Ag etc. 385.
Schmiedt (F.), Elektrolytische Oxydation des Cu 386.
Bädeker (K.) u. Pauli (E.), Elektr. Leitvermögen von festem Kupferjodür 386.
Bädeker (K.), Eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens 386.
Gain (G.), Hypovanadinsäure 386.
Friend (J. A. N.), Konstitution der komplexen Salze 388.
Vèzes (M.), Alkalichloroiridite 389.
Guertler (W.), Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihr Temperaturkoeffizient 389.

Organische Chemie.

Sabatier (P.) u. Mailhe (A.), Einw. der Metalloxyde auf die primären Alkohole 389.
Lemoine (G.), Zers. der Alkohole unter dem katalyt. Einfluß glühender Kohlen 389.
Colley (A. R.), Verlauf der Dispersion im elektr. Spektrum von A. 390.
Willstätter (R.) u. Mayer (E. W.), Dihydrocholesterin 390.
Fanto (R.) u. Stritar (M. J.), Theorie des Verseifungsprozesses 390.
Ehrenfeld (R.), Molybdänverbb. des Lecithins 391.
Gutmann (A.), Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch reduzierende Salze in alkal. Lsg. 391.
Zerewitinow (Th.), Krystallin. Verb. des Magnesiumjodmethyls mit Amyläther 392.
Makowiecki (A.), Dampfdrucke der wss. Acetonlsgg. 392.
Hale (W. J.) u. Robertson (Ch. A.), Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Acetonylaceton 393.
Blaise (E. E.) u. Herman (I.), α,α-Dialkylierte β-Ketonalkohole, Umlagerung durch Wasserabspaltung 395.
Einhorn (A.), Feibelmann (R.), Göttler (M.), Hamburger (A.) und Spröngerts (E.), N-Methylolverbb. der Säureamide 395.
Fawsitt (Ch. E.), Viscosität von Lsgg. 400.
Barbier (Ph.), Kaliumammoniumdoppeloxalat 400.
Ackermann (D.) u. Kutscher (F.), Neosin 400.
Fourneau (E.), Aminoderivate der Oxyisobuttersäure 400.
Morse (H. N.) u. Morse (H. V.), Osmot. Druck von Saccharoselsgg. bei 10° 400.
Willcox (O. W.), Zersetzungskurven von Nitrocellulosen 401.
Taylor (E. R.), Herst. von CS_2 im elektr Ofen 401.
Gudzent (F.), Verhalten der harnsauren Salze in Lsgg. 401.
Ahrens (F. B.) u. v. Mozdzenski (L.), V. des Nononaphthens im Steinkohlenteer 402.
Boedtker (E.), Katalyt. Wrkg. von $AlCl_3$ 403.
Vignon (L.) und Évieux, Neutralisationswärme der Essigsäure und Benzoesäure durch Anilin in Bzl.-Lsg. 403.
Tingle (J. B.) u. Roelker (H. F.), Schmelzpunktskurven binärer Gemische von o-, m- und p-Nitroanilin 403.
Scharwin (W.) u. Kaljanow, Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der B. der Azofarbstoffe 405.
Ponzio (G.), Einw. der Diazoniumsalze auf das Phenyldinitromethan 405.
Ponzio (G.) u. Charrier (G.), Einw. der Diazoniumsalze auf die primären Dinitrokohlenwasserstoffe 406.

Google

Pozzio (G.) u. Valente (E.), Symm. Benzylphenylhydrazin 407.

Orton (K. J. P.) u. Everatt (R. W.), Rk. von Diazoniumsalzen mit ein- u. zweiwert. Phenolen und mit Naphtholen 408.

Zincke (Th.) u. Buff (M.), Oxytoluolsäuren 410.

Betti (M.) u. Mayer (M.), Opt. Spaltung der α-Aminophenylessigsäure 412.

Piutti (A.), Malein- und Fumarderivate der p-Aminophenole 413.

Abderhalden (E.) u. Guggenheim (M.), Derivate des 2,5-Dijod-l-tyrosins 414.

Harries (C.) u. Himmelmann (A.), Verbb. der Citronellareihe 414.

Duval (H.), Diphenylmethanderivate 416.

Tschugajew (L.) u. Spiro (L.), Isomere Modifikationen des p-Tolildioxims 416.

Tschugajew (L.), Komplexverbb. organischer Disulfide 417. — Eine neue Komplexsäure 418.

Bertolo (P.), Reduktionsprodd. des Artemisins 419.

Marchlewski (L.) u. Retinger (J.), Hämopyrrol 419.

Biltz (H.), Rimpel (Ch.) und Edlefsen, Bromierung d. Diphenylglyoxalons 420. 422.

Flaschner (O.) und Mc Ewen (B.), Gegenseitige Löslichkeit von 2-Methylpiperidin und W. 423.

Pregl (F.), Eihäute von Scyllium stellare 423.

Buchtala (H.), Eihäute von Scyllium stellare etc. 424.

Levene (P. A.) u. Mandel (J. A.), Thymonucleinsäure 424.

Steudel (H.), Kohlehydratgruppe in der Nucleinsäure 425.

Physiologische Chemie.

Braun (K.), Agaven 425.

Huerre (R.), Mandelgummi 425.

Warnier (W. L. A.), Kaffeegerbsäure 426.

Seligmann (E.), Seruminaktivierung 426.

Tsurusaki (H.), Komplexe Hämolyse 426.

Guillaumin (A.), Harnanalyse bei fettiger Degeneration der Niere 426.

Benfey (A.), Eiweißspaltende Enzyme im Säuglingsharn 426.

Funaro (R.), Reduzierende Substanzen im Säuglingsharn 426. — Kreatiningehalt des Säuglingsharns 426.

Landolf (F.), Milchserum 427.

Winkler (W.), Milchbildung und mikroskop. Milchprüfung 427.

Kreidl (A.) u. Neumann (A.), Ultramikroskop. Beobachtungen über das Verh. der Caseinsuspension in der frischen Milch und bei der Gerinnung 428.

Hammarsten (O.), Identität der Pepsin- u. Chymosinwirkung 428.

Ascoli (A.) u. Neppi (B.), Spezifizität der Glutinase 429.

Traube (L.), Wirkung lipoidlöslicher Stoffe auf rote Blutkörperchen 429.

Holobut (Th.), Harnrk. mit Nitroprussidnatrium 429.

Frey (E.), Kochsalzausscheidung im Dünndarm 429. — Wirkung des Tannins auf Resorption und Sekretion des Dünndarms 430.

Ascoli (M.) u. Izar (G.), Wirkung anorganischer Kolloide auf den Abbau der Nucleine 430.

Glikin (W.) und Loewy (A.), Autolytischer und hydrolytischer Abbau des Eiweißes 430.

Gizelt (A.), Einfluß des Darmextraktes und Pepton Witte auf die Harnsekretion 430.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Lane (C. B.), Gesundheits-Milch-Kommissionen in den Vereinigten Staaten 430.

Cesàro (G.), Acidität der Butter 431.

Ludwig (W.), Einw. der Wärme auf die Lecithinphosphorsäure der Eierteigwaren 431.

Astruc (H.), Citronensäure und die natürlichen Weine 432.

Denigès (G.), Citronensäure, ein normaler Weinbestandteil 432.

Micko (K.), V. von Monaminosäuren im Fleischextrakt 432.

Bernegau (L. H.), Verfälschungen von Drogen und Chemikalien 432.

Grandmont (P.), Verfälschungen des Pimentpulvers 432.

Eldau (E.), Bericht über die Tätigkeit des Städtischen Laboratoriums in Lourenço Marques 432.

Pharmazeutische Chemie.

Lüders (R.), Chemisch-pharmaz. Industrie 433.

Arzneimittel und pharmaceutische Spezialitäten 433.

Aufrecht, Arzneimittel 433.

Zernik (F.) und Kuhn (O.), Lupinapulver. Spermazid. Cholelysin 433. — Phosidin und Asferryl 434.

Zernik (F.), Pyrenol 434.

Matthes (H.) und Serger (H.), Künstl., krystallis. Karlsbader Salz 434.

Merck (E.), Künstl., krystallis. Karlsbader Salz 434.

Dowzard (E.), Hyoscyamus muticus 434.

Schrauth (W.), Quecksilberheilmittel 435.

Lesure (A.), Sterilisation der für subcutane Injektionen bestimmten wss. Cocainchlorhydratlsgg. im Autoklaven 435.

Agrikulturchemie.

Hotter (E.), Zweijährige Wiesendüngungsverss. 436.

Stutzer (A.), Düngungsverss. mit Kalksalpeter zu Tabak und Tomaten 436.

Shutt (F. T.), Befruchtende Wirkung des Schnees 436.

Andrlik (K.) und Urban (J.), Nährstoffverbrauch der Rübe im ersten Vegetationsjahre 436.

Strohmer (F.), Briem (H.) u. Fallada (O.), Abblatten der Zuckerrüben 437.

Uzel (H.), Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe 437.

Digitized by Google

König (J.) u. Schluckebier (J.), Einfluß des Futterfettes auf das Körperfett bei Schweinen 437.

Analytische Chemie.

Hatschek (E.), Mechanismus des Filtrierens 438.
Jégou (P.), App. zur Unters. der Empfindlichkeit von elektrolytischen Anzeigern 438.
Parr (S. W.), Best. der Verbrennungswärme von Steinkohlen 439.
Romijn (G.), Biologische Beurteilung des W. 439.
Noll (H.), Best. der gebundenen CO_2 im W. 439.
Acree (S. F.), Theorie der Indicatoren und die Rkk. der Phthaleine 440.
Hamburger (H. J.), de Boer (J. F.) und Kalverkamp (G. A.), Injektionen mit Eiweiß- u. Serumtusche zu mikroskopischen Zwecken 441.
Bödecker (C. F.), Celloidinentkalkungs- und -entkieselungsmethode 441.
Breckner (A.), Doppelte Einbettung in Celloidin und Paraffin 442.
Dantschakow (W.), Celloidinserien 442.
Neumayer (L.), Technik der Celloidineinbettung 442.
Carlson (B.) und Gelhaar (J.), Best. von Chlorit und Hypochlorit in Chloraten 443.
Misson (G.), Colorimetr. P-Best. im Stahl 443.
Moeller (W.), Titrimetr. Best. der wasserlösl. Phosphorsäure in Superphosphaten 444.
Guedras (M.), Best. des As in Eisenerzen 444.
Salkowski (E.), Nachweis d. As im Harn 444.
Brunck (O.), Metallanalyse 445.
Wdowiszewski (H.), Best. des Ni im Nickelstahl und Chromnickelstahl mit Dimethylglyoxim 445.
Defacqz (E.), Trennung der Kieselsäure und des Wolframsäureanhydrids 445.
Warynski (T.) u. Mdivani (B.), Stannimetr. Best. der Vanadinsäure 445.
Warynski (T.) u. Mdivani (A.), Gleichzeitige volumetr. Best. von Fe u. Vd 445.
Zerewitinow (Th.), Best. des aktiven H in organ. Verbb. 445.
Schwalbe (C. G.), Hydratwasserbest. in Cellulosematerialien 447.
Tollens (B.) u. Rorive (F.), Farben- und Spektralrkk. der Zuckerarten mit Naphthoresorcin und HCl 447.
Tollens (B.), Nachweis der Glucuronsäure mittels Naphthoresorcin, HCl u. Äther 448.
Tollens (C.), Nachweis von Glucuronsäure im Harn 448.
Krentz (A.), Best. des Fettgehalts im Kakao 448.
Burr (A.) u. Berberich (F. M.), Beurteilung von Milchproben auf Verwässerung 448.
Brüning (A.), Reichert-Meißlsche Zahl 449.
Rocques (X.), Best. von Absinthessenz in Likören 449.
Buisson (A.), Ggw. von Nitraten in Wein oder Milch 449.
Paessler (J.), Bericht der Gerbstoffanalysenkommission 450.
Pancoast (G. R.) u. Pearson (W. A.), Verfälschung von flüchtigen Ölen 450.
Stoepel (P.), Rkk. für Elemi 451.
Budde, Best. des Kautschuks als Tetrabromid 451.
Eckhardt (F.), Prüfung der Flaschenscheiben 451.
Schulz (F.), Säuregehalt der galizischen Rohöle 451.
Haerdtl (H.), Eisenbest. in Extract. und Tinct. malat. ferri 451.
May (O. B.), Wismutsubgallat und Wismutsubsalicylat 452.
Bartsch (C.), Prüfung der Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren 452.

Technische Chemie.

Shutt (F. T.), Reinigung von torfhaltigen Wässern durch Ausfrieren 452.
Schieffelin (W. J.) u. Cappon (Th. W.), Lithiumcarbonat aus Lepidolith 452.
Hersey (M. L.) u. Lesh (I. B.), Bedeutung der Chemie für die moderne Gießerei 453.
Steiner (O.), Elektrische Raffination des Sn 453.
Behandlung von Pflanzenölen 453.
Boulez (V.), Chem. Kontrolle der Seifenkonzentration 453.
Schwalbe (C. G.), Sulfitzellstoffbleiche 454.
Jacobsohn (F.), Kautschuk, Guttapercha und Balata 454.
Schellmann (W.), Manihotkautschuk 454.
Wolf-Csapek (K. W.), Ersatzstoffe für Kautschuk und Guttapercha 454.
Debaisieux (M.), Künstliche Seide 455.
Halleck (W.), Blau-Gas 455.
Volf (L.), Entzündlichkeit der Schlagwetter durch Stahl- und Steinfunken; Einfluß des freien H auf die Grubengase 455.
Dennstedt (M.) u. Hassler (F.), Explosionsgefahr der Steinkohle 455.
Erdmann (E.) u. Stoltzenberg (H.), Selbstentzündung und Verwitterung aufgestapelter Braunkohle 456.
Meunier (L.) und Seyewetz (A.), Gerbung mittels organ. Verbb. 457.
Stiasny (E.), Chemische Vorgänge zur Erklärung der Gerbprozesse 458.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Haltbare Schwefelfarbstoffpräparate für die Gärungsküpe 458*. — Gelbgefärbtes in Alkalien unl. Anthracenderivat 460*. — Chloracylaminoanthrachinone 461*. — Blaue Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe 463*.
Marquardt (E.) u. Warth (C.), Selbsttätige Einleitung von wandernden Lichtbogen 458*.
Erlwein (G.), Ozonapp. 459*.
Dr. Wolters Phosphat, Gewinnung von $3K_2SO_4.Na_2SO_4$ neben Kaliummagnesiumsulfat 459*.
Conedera (R.), Eisenfreie Kupfersulfatlaugen aus gerösteten kupferhaltigen Kiesen 460*.
Vanino (L.), Thioverbb. aus aliphat. Aldehyden, Natriumthiosulfat und S 461*.

Nitritfabrik, Difermin (Ameisensäureglycerinester) 462*.
Miersch (W.), Aromat. Sulfosäure aus schwefelhaltigen Sulfurierungsgemischen 462*.
Scheitlin (E.), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon 463*.
Knoll & Co., α-Bromisovalerianylchinin 463*.
Kalle & Co., Dichlorthioindigoderivate 463*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Roter Küpenfarbstoff 464*.
Chemische Fabrik Marienhütte Gebr. Alberti, Reinigung von Zinklaugen für die Lithoponfabrikation durch Elektrolyse 464*.
Trillich (H.), Härten von Teer etc. 465*.
Mc Kenzie (M.), Gewinnung von Terpentinöl etc. aus Holz 465*.
Schwoerer (Ph.), Überführung der Ölsäure in Stearinsäure 465*.
Boehringer (C. H.) Sohn, Gerben mit Metallsalzen 465*.
Berl (E.), Zur Herst. künstlicher Seide geeignete Nitrocelluloselsgg. 466*.
Vereinigte Kunstseidefabriken, Cellulosels gg. zur Herst. glänzender Fäden etc. 466*.
Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Künstl. Textilfäden aus Nitrocellulose 467*.
Hoffmann (O.), Zahnzemente 467*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Bei Menschen wirksames Streptokokkenserum 467*.

Bibliographie 467.

Namenregister.

Abderhalden, E. 414.
Ackermann, D. 400.
Acree, S. F. 440.
Ahrens, F. B. 402.
Andrejew, N. 372.
Andrlik, K. 436.
Ascoli, A. 429.
Ascoli, M. 430.
Astruc, H. 432.
Aufrecht 433.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 458. 460. 461. 463.
Bädeker, K. 386.
Barbier, Ph. 400.
Bartsch, C. 452.
Benfey, A. 426.
Berberich, F. M. 448.
Berger, E. 381.
Berl, E. 466.
Bernegau, L. H. 432.
Bertolo, P. 419.
Betti, M. 412.
Biltz, H. 420. 422.
Blaise, E. E. 395.
Bödecker, C. F. 441.
Boedtker, E. 403.
Boehringer Sohn, C. H. 465.
de Boer, J. F. 441.
Bogorodski, A. 382.
Boules, V. 453.
Braun, K. 425.
Breckner, A. 442.
Brieu, H. 437.
Brou, A. 374.
Brüning, A. 449.
Brunck, O. 445.
Buchtala, H. 424.
Budde 451.
Buff, M. 410.
Buisson, A. 449.
Burr, A. 448.
Cappon, Th. W. 452.
Carlson, B. 443.
Cesàro, G. 431.
Charrier, G. 406.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 467.
Chemische Fabrik Marienhütte Gebr. Alberti 464.
Colley, A. R. 390.
Conedera, R. 460.
Crookes, Sir W. 371. 384.
Dantschakow, W. 442.
Davis, J. H. 377.
Debaisieux, M. 455.
Defacqz, E. 445.
Dehn, W. M. 380.
Dember, H. 378.
Denigès, G. 432.
Dennstedt, M. 455.
Devaux-Charbonnel 378.
Dewzard, E. 434.
Dr. Wolters Phosphat 459.
Duval, H. 416.
Eckhardt, F. 451.
Edlesen 422.
Ehrenfeld, R. 391.
Einhorn, A. 395.
Eldau, E. 432.
Erdmann, E. 456.
Erdmann, H. 382. 383.
Erlwein, G. 459.
Eucken, A. 378.
Eve, A. S. 379.
Everatt, R. W. 408.
Évieux 403.
Fallada, O. 437.
Fanto, R. 390.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 464.
Fawsitt, Ch. E. 400.
Feibelmann, R. 395. 397. 399.
Fischer, F. 382.
Flaschner, O. 428.
Fourneau, E. 400.
Frey, E. 429. 430.
Friend, J. A. N. 388.
Funaro, R. 426.
Gain, G. 386.
Guillard, G. 373.
Gelhaar, J. 443.
Gizelt, A. 430.
Glikin, W. 430.
Göttler, M. 395. 398.
Grandmont, P. 432.
Greinacher, H. 378.
Grüneisen, E. 379.
Gudzent, F. 401.
Guedras, M. 444.
Guertler, W. 389.
Guggenheim, M. 414.
Guillaumin, A. 426.
Gutmann, A. 391.
Guye, C. E. 374.
Hähnel, O. 382.
Haerdtl, H. 451.
Hale, W. J. 393.
Hallock, W. 455.
Hamburger, A. 395. 396.
Hamburger, H. J. 441.
Hammarsten, O. 428.
Hanssen, C. J. T. 372.
Hantzsch, A. 373.
Harries, C. 414.
Hassler, F. 455.
Hatschek, E. 438.
Herman, I. 395.
Hersey, M. L. 453.
Hildebrand, J. 371.
Himmelmann, A. 414.
Hoffmann, O. 467.
Holobut, Th. 429.
Hotter, E. 436.
Huerre, R. 425.
v. Ignatowsky, W. 369.
Izar, G. 430.
Jacobsohn, F. 454.
Jégou, P. 438.
Kaljanow 405.
Kalle & Co. 463.
Kalverkamp, G. A. 441.
Knoll & Co. 463.
König, B. 381.
König, J. 437.
de Koninck, L. L. 369.
Kreidl, A. 428.
Krentz, A. 448.
Kuhn, O. 433. 434.
Kutscher, F. 400.
Landolf, F. 427.
Lane, C. B. 430.
Le Blanc, M. 377.
Lemoine, G. 389.
Lesh, L. B. 453.
Lespieau, R. 370.
Lesure, A. 435.
Levene, P. A. 424.
Loewy, A. 430.
Ludwig, W. 431.
Lüders, R. 433.
MacEwen, B. 423.
Mc Kenzie, M. 465.
Mailhe, A. 389.
Makowiecki, A. 392.
Mandel, J. A. 424.
Marchlewski, L. 419.
Marquardt, E. 458.
Matthes, H. 434.
May, O. B. 452.
Mayer, E. W. 390.
Mayer, M. 412.
Mdivani, A. 445.

Digitized by Google

Mdivani, B. 445.
Merck, E. 434.
Meunier, L. 457.
Michaelis, L. 374.
Micko, K. 432.
Miersch, W. 462.
Misson, G. 443.
Moeller, W. 444.
Morse, H. N. 400.
Morse, H. V. 400.
v. Mozdzenski, L. 402.
Müller, G. 370.
Neppi, B. 429.
Neumann, A. 428.
Neumayer, L. 442.
Niezytka, Th. 382.
Nitritfabrik 462.
Noll, H. 439.
Orton, K. J. P. 408.
Paessler, J. 450.
Pancoast, G. B. 450.
Parr, S. W. 439.
Pauli, E. 386.
Pearson, W. A. 450.
Piutti, A. 413.
Planck, M. 378.
Ponsio, G. 405. 406. 407.
Pregl, F. 423.
Rankin, D. J. 372.
Ráy, P. Ch. 385.
Rebenstorff, H. 380.
Record, F. 369.
Retinger, J. 419.
Richmond, H. D. 380.
Rimpel, Ch. 420. 422.
Robertson, Ch. A. 393.
Rocques, X. 449.
Roelker, H. F. 403.
Romijn, G. 439.
Rorive, F. 447.
Rotinjanz, L. 381.
Russ, S. 385.
Sabatier, P. 389.
Salkowski, E. 444.
Sarasin, E. 379.
Scharwin, W. 405.
Scheitlin, E. 463.
Schellmann, W. 454.
Schieffelin, W. J. 452.
Schluckebier, J. 437.
Schmidt, J. 369.
Schmiedt, F. 386.
Schrauth, W. 435.
Schulz, F. 451.
Schulze, G. 375. 376.
Schwalbe, C. G. 447. 454.
Schwoerer, Ph. 465.
Seligmann, E. 426.
Serger, H. 434.
Seyewetz, A. 457.
Shutt, F. T. 436. 452.
Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils 467.
Spiro, L. 416.
Spröngerts, E. 395. 397. 399.
Steiner, O. 453.
Steudel, H. 425.
Stiasny, E. 458.
Stoepel, P. 451.
Stoltzenberg, H. 456.
Stritar, M. J. 390.
Strohmer, F. 437.
Stutzer, A. 436.
Tananajew, N. 385.
Taylor, E. R. 401.
Tingle, J. B. 403.
Tollens, B. 447. 448.
Tollens, C. 448.
Tommasina, Th. 379.
Traube, I. 429.
Trillich, H. 465.
Tschugajew, L. 416. 417. 418.
Tsurusaki, H. 426.
Urban, J. 436.
Usher, F. L. 381.
Uzel, H. 437.
Valente, E. 407.
Van Deventer, Ch. M. 376. 377. 385.
Vanino, L. 461.
Van Laar, J. J. 376.
Van Lummel, H. 376. 377.
Vereinigte Kunstseidefabriken 466.
Vèzes, M. 389.
Vignon, L. 403.
Volf, L. 455.
Warnier, W. L. A. 426.
Warth, C. 458.
Warynski, T. 445.
Wdowiszewski, H. 445.
Willcox, O. W. 401.
Willstätter, R. 390.
Winkler, W. 427.
Wirth, F. 383.
Wolf-Czapek, K. W. 454.
Woodiwiss, G. 382.
Woudstra, H. W. 374.
Zerewitinow, Th. 392. 445.
Zernik, F. 433. 434.
Zincke, Th. 410.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

23. Juli 1908.

6b. S. 24871. **Torf**, Verfahren zur Aufschließung von — zwecks Alkoholgewinnung. Société Anonyme „Origo", Brüssel. 26/8. 1907.

8i. K. 38540. **Linoleum**, Verfahren zur Darstellung eines alkalibeständigen —. Dr. Abraham Kronstein, Karlsruhe i. B. 27/12. 1906.

12k. B. 46386. **Ammoniak**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. B. 45761. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/5. 1907.

17g. H. 43070. **Gasgemische**, Verfahren und Vorrichtungen zur Zerlegung flüssiger — z. B. atmosphärischer Luft in ihre Bestandteile. Dr. B. Hecker, Berlin-Wilmersdorf. 4/3. 1908.

28b. K. 32889. **Bituminöse Körper**, Verfahren zur Extraktion von —, wie Montanwachs und Asphalt, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Dr. Hippolyt Köhler, Berlin. 20/9. 1906.

42i. Sch. 27145. **Gase**, Verfahren zur Bestimmung des Heizwertes von — durch Verbrennen des Gases in einer offenen Flamme. Fritz Schönberger, Sayn b. Koblenz. 9/2. 1907.

89c. P. 19247. **Zuckersaft**, Verfahren und Anlage zur ununterbrochenen und selbsttätigen Durchführung der Verdampfung mittels Mehrkörper-Apparate insbesondere von —. Franz Pampe, Halle a. S. 1/12. 1906.

27. Juli 1908.

12i. B. 49641. **Natriumperborat**, Verfahren zur Herstellung von reinem —. Louis Blumer, Zwickau i. S. 28/3. 1908.

12i. S. 25856. **Aluminiumnitride**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Ottokar Serpek, Niedermorschweiler i. Els. 30/9. 1907.

12o. B. 39114. **Benzanthron**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Derivaten; Zus. z. Pat. 171989. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2/2. 1905.

12o. C. 15206. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem —; Zus. z. Pat. 158934. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. 15/12. 1906.

12p. H. 38245 u. H. 40020. **Eisen-Eiweissverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von —, welche neben dem Metall noch Organomineralsäuren gebunden enthalten. Dr. Paul Hoering, Berlin. 6/7. 1906. 28/2. 1907.

21c. S. 25987. **Leiter**, Verfahren zur Herstellung elektrischer —; Zus. z. Anm. S. 23690. Erich von Seemen, Paris. 1/7. 1907.

22a. G. 24899. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 13/5. 1907.

22b. F. 23960. **Leuko-1.4-diarylhydrazioanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von — bezw. deren Oxydationsprodukten. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8/8. 1907.

22e. F. 23856. **Chinolinfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 17/4. 1907.

30h. W. 25106. **Ermüdung**, Verfahren zur Darstellung eines die — hemmenden Körpers. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 25/1. 1906.

55b. Sch. 27895. **Heizzellstoff**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Carl G. Schwalbe, Darmstadt. 10/6. 1907.

57b. S. 22601. **Photographien in natürlichen Farben**, Verfahren zur Herstellung von mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetztem Mehrfarbenfilter versehenen lichtempfindlichen Unterlagen zur Herstellung von —. Jan Szczepanik, Wien. 7/4. 1906.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 5. 5. August.

Apparate.

L. L. de Koninck, *Schutzapparat für Trockenschränke, Wasserbäder usw.* Der App. wird von der Firma HUGERSHOFF in Leipzig geliefert u. soll das Ausbrennen von Wasserbädern und ähnlichen Einrichtungen bei Versagung der Wasserzufuhr verhindern. Zu diesem Zweck ist in die Gaszuleitung eine Hg enthaltende Birne eingeschaltet, welche derart balanziert, daß sie, sobald das Wasserbad nicht mehr mit W. gespeist wird und demgemäß an Gewicht abnimmt, infolge ihres eigenen Gewichtes sich senkt und dadurch das in ihr befindliche Hg in eine solche Lage bringt, daß die Gaszufuhr abgeschnitten u. die das Wasserbad anheizende Flamme zum Erlöschen gebracht wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 192—95. Juni. Lüttich.) HENLE.

W. v. Ignatowsky, *Ein neuer Spiegelkondensor.* Vf. beschreibt einen von der Firma E. LEITZ-Wetzlar nach seinen Angaben konstruierten Spiegelkondensor, der aus zwei spiegelnden Flächen, einer inneren und einer äußeren, besteht. Durch diese Anordnung wird eine bessere Strahlenvereinigung als mit nur einer sphärischen Fläche erzielt. Der Spiegelkondensor befindet sich in einer Fassung mit Zentriervorrichtung und kann an Stelle des gewöhnlichen Kondensors in das Mikroskopstativ eingefügt werden. Der Spiegelkondensor wird auch in einer einfachen Art in Form einer auf den Mikroskoptisch auflegbaren Platte hergestellt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 64—67. 23/6. [26/4.] Gießen.) BRAHM.

Frederick Record, *Ein Apparat zur Extraktion fester Körper und gleichzeitigen Filtration der so erhaltenen Lösungen.* Der App. besteht im wesentlichen aus 2 konzentrischen Glasröhren, von denen die innere die auf einer mit Filtrierpapier und Asbest bedeckten Filtrierscheibe befindliche Substanz enthält. Die Dämpfe des Extraktionsmittels gelangen aus dem Siedegefäß in die äußere Röhre, dann durch Löcher im oberen Teil der inneren, von da in den Rückflußkühler. Die kondensierte Fl. passiert auf dem Rückweg kontinuierlich die Substanz und die Filtrierschicht. (Chem. News **97**. 280. 12/6. Derby. Technical College.) HÖHN.

Josef Schmidt, *Ein neues Laboratoriumsmaischwerk mit mechanischen Rührvorrichtungen.* Der App., welcher nach den Angaben des Vfs. von STEFAN BAUMANN, Wien VIII/1, Florianigasse 11, ausgeführt wird, besteht im wesentlichen aus einer als Bad dienenden länglichen Kupferwanne mit Deckel, in welchen die Maischbecher eingesetzt werden. Der Inhalt der letzteren sowohl als auch des Bades wird durch ein mechanisches Rührwerk in Bewegung gesetzt. Das Maischbad ist ferner mit Wasserzu- und -abfluß, Entleerungshahn und Heizvorrichtung ausgerüstet. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 265—67. 1/6. Wien. Hochschule für Bodenkultur.) MEISENHEIMER.

Digitized by Google

Gustav Müller, *Zirkulationsbürette mit angeschmolzenem Reservoir zum Nachfüllen.* Die Entleerung und Nachfüllung dieser *Bürette* geschieht nur durch einmaligen Wechsel der Hahnstellung, nämlich durch Drehung um 180°. Fig. 7 A zeigt die gefüllte, zum Titrieren fertige Bürette. Der Ablauf durch den unteren Hahn *e* wird dadurch ermöglicht, daß hinten an die Hahnhülse ein kleines Loch gebohrt ist, welches durch eine schmale Rinne mit dem Büretteninnern, und zwar an der Ansatzstelle der Hahnhülse, in Verbindung steht u. die zur Entleerung der Bürette nötige Luft hinzutreten läßt. Bei dieser Hahnstellung ist die Verbindung des Büretteninhalts mit dem Inhalt des Reservoirs *b* abgeschlossen. Fig. 7 B zeigt die Hahnstellung, bei welcher die Bürette aus dem Reservoir nachgefüllt wird; es muß der Hahnschlüssel von *d* nur um 180° gedreht werden. Die Titrierflüssigkeit beginnt schnell in die Bürette einzulaufen, wobei die Luft in letzterer sich einen Weg durch *c* bahnt. Ist alle Luft in *c* übergeführt, so läuft der Rest der Fl. in *c* zugleich mit der im Reservoir *b* befindlichen in die Bürette. (Chem.-Ztg. **32**. 532. 30/5. Ilmenau i. Th.) BLOCH.

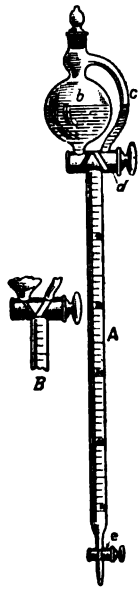


Fig. 7.

Fig. 8.

R. Lespieau, *Gestell für kryoskopische Messungen in den chemischen Laboratorien.* Vf. zieht dem von CHABAUD u. THURNEYSSEN konstruierten Modell des RAOULTschen App. das in Fig. 8 wiedergegebene, robustere vor, bei welchem das Entfernen u. Einsetzen des Thermometers im Augenblick geschehen ist. Das Thermometer ist ein für allemal in der Achse einer Kupferröhre von 10 mm Durchmesser und diese wieder in der Achse einer leichten, hölzernen Rolle von 3 cm Durchmesser u. 1 cm Dicke befestigt; die Kupferröhre überragt die Rolle um 2 cm nach oben und 3 cm nach unten. Im horizontalen Y-förmigen Teil des Gestelles befindet sich im Schnittpunkte der 3 Arme eine zylindrische Öffnung, welche nach unten durch eine 2 cm lange Kupferröhre verlängert ist. In dieser Röhre dreht sich die kupferne Thermometerröhre; ein Einschnitt in der zylindrischen Öffnung u. dem anschließenden Kupferrohr, welcher das gläserne Thermometer, nicht aber die kupferne Thermometerröhre passieren läßt, ermöglicht ein rasches Einsetzen u. Entfernen des Thermometers. Die kleine Holzrolle verbindet man zur gegebenen Zeit durch einen kleinen Riemen mit der Drehscheibe. Eine bewegliche Plattform gestattet, das Kühlgefäß bis zu einem gewissen Grade zu heben u. zu senken. Die Arbeitsweise ist bei Verwendung von Eg. als Lösungsmittel eine sehr einfache; die Best. nimmt nur etwa eine Viertelstunde in Anspruch. Bei Benutzung sehr flüchtiger oder stark hygroskopischer Lösungsmittel verschließt man das Reagensrohr durch eine mit einem Thermometerdurchlaß versehene Glasglocke, die in einer mit Hg gefüllten Rinne steht. Diese Rinne besteht aus einem Stück eines Flaschenhalses, welches mit Hilfe eines Gummiringes an dem Reagensrohr befestigt ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 613—17. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

Sir William Crookes, *Über die Verwendung von Iridiumtiegeln bei chemischen Operationen.* Tiegel aus reinem *Iridium*, wie sie von JOHNSON u. MATTHEY Ltd., London, hergestellt werden, haben vor den gewöhnlich verwendeten Patintiegeln sehr große Vorteile. Das Iridium ist hart wie Stahl, und die Tiegel werden daher durch Stöße etc. kaum beschädigt. Das glänzend polierte Iridium oxydiert sich beim Erhitzen zur Rotglut oberflächlich und bedeckt sich mit einer dünnen bläulichen Oxydschicht, die aber beim weiteren Erhitzen wieder verschwindet, ohne daß eine Gewichtsdifferenz nachweisbar wäre. Der Kohlenstoff der nichtleuchtenden Bunsenflamme, der Schwefel des Leuchtgases, stundenlanges Erhitzen von Phosphorsäure oder von Magnesiumpyrophosphat und Kohle in dem Tiegel greifen denselben durchaus nicht an. SiO_2 oder Silicate können in dem Iridiumtiegel erhitzt, Blei, Zink, Nickel, Gold, Eisen können in dem Tiegel geschmolzen u. stundenlang erhitzt, resp. gekocht werden, ohne daß nach dem Auswaschen mit Säuren ein Angriff oder der kleinste Gewichtsverlust des Tiegels nachweisbar wäre.

Ein Iridiumtiegel wurde stundenlang mit immer neuen Mengen Königswasser gekocht, ohne daß sich der geringste Gewichtsverlust nachweisen ließ. Wird *Zink* mit etwas *Zinkchlorid* (Lötflüssigkeit) länger in dem Tiegel erhitzt, so wird die Oberfläche des Iridiums etwas angegriffen, und das Gewicht um einige Milligramme geringer. *Kaliumhydroxyd* im Iridiumtiegel geschmolzen, greift ihn etwas an, aber nicht so stark wie ein Platintiegel durch derartige Behandlung angegriffen würde. Schmelzen von *Kupfer* in dem Tiegel macht ihn etwas spröde, aber wenn das Kupfer bei hoher Temp. gut weggebrannt wird, nimmt das Iridium wieder seine früheren Eigenschaften an.

Auf Veranlassung des Vf. verfertigt die obengenannte Firma nunmehr auch *Rhodiumtiegel*, die sich in eingehenden Verss. als ebenso widerstandsfähig wie Iridiumtiegel erwiesen und den Vorteil haben, daß sie wegen der weit geringeren Dichte des *Rhodiums* (11 zu 22) viel leichter sind; auch der Preis von Rhodiumtiegeln ist niedriger als der von Ir-Tiegeln. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **80**. 535—36. 10/6. [30/4.*].) BRILL.

Joel Hildebrand, *Das Königsche Spektralphotometer in neuer Anordnung und seine Verwendung zur Bestimmung chemischer Gleichgewichte.* Das KÖNIGsche Spektralphotometer verwendet nur eine einzige Lichtquelle; der eine Teil der Strahlen geht durch das absorbierende Medium, der andere nicht; das Licht der beiden Gesichtsfelder ist senkrecht polarisiert, so daß man durch Drehen eines Nichols gleiche Helligkeit einstellen kann. Auf Vorschlag von NERNST benutzt der Vf. 2 Lichtquellen, und zwar 2 hintereinander geschaltete Glühlampen, die durch Regulierwiderstand und Ampèremeter auf konstanter Stromstärke gehalten werden. Zur Prüfung des Instrumentes, das ähnlich wie das Wannerpyrometer eine sehr genaue Ablesung erlaubt, wurden Absorptionsmessungen mit wss. Lagg. von Kupfersulfat und Kobaltsulfat angestellt, zur Prüfung seiner Anwendbarkeit bei der Unters. chemischer Gleichgewichte wurde die Dissoziationskonstante des *Phenolphthaleins* $k = \frac{[H'][Ph']}{[HPh]}$ bestimmt. Die Konzentration der H'-Ionen, die man beim Vermischen von Lagg. von Chlorammonium und Ammoniak erhält, ist bekannt, die Konzentration der Ionen [Ph'] wird durch die Absorptionsmessungen gegeben, und die Konzentration der ungespaltenen Molekeln aus der Gesamtkonzentration des Farbstoffs berechnet. Für diese Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist es gleichgültig, ob man bei der Ionenspaltung des Phenolphthaleins eine intramolekulare Umwandlung annimmt oder nicht. Zu beachten ist, daß der Zusatz von relativ wenig A. die Farbe der Lag. bedeutend abschwächt. Die Messungen ergaben, daß die Dissoziationskonstante k des Phenolphthaleins bei Dissoziationen von etwa 5

Digitized by Google

bis 65% sehr gut konstant ist, und zwar etwa gleich $1{,}7 \cdot 10^{-10}$ (SALM hatte den abweichenden, offenbar weniger richtigen Wert $8 \cdot 10^{-10}$ gefunden [Ztschr. f. physik. Ch. **57**. 471; C. **1907**. I. 502]). Für geringere Dissoziationen nimmt k aus bisher unbekannten Gründen stark ab. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 349—54. 26/6. [27/5.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. J. T. Hanssen, *Reform chemischer und physikalischer Berechnungen.* Der Vf. bezieht sich auf ein 1897 von ihm veröffentlichtes Buch gleichen Titels, das von OSTWALD scharf kritisiert worden ist. Der Vf. führt aus, daß die weiteren Forschungen ihm Recht gegeben haben. Die alten *Atomgewichtsbestst.* haben sich als unrichtig erwiesen, und es zeigt sich, daß immer mehr Elemente sich in ganzzahligen Äquivalentgewichten miteinander verbinden. Auch H : O muß genau 1 : 16 sein, wie bei früheren Verss. gefunden ist. Die At.-Geww. der reinen Elemente sind Multipla von $^1/_2$ H (d. i. von HENRICHS Pantogen). Unter 41° 10′ geographischer Breite wiegt ein Kubikmeter Sauerstoff bei Normalbedingungen genau $^{10}/_7$ kg, und gleiche Volumina der anderen Gase haben entsprechend andere einfache Gewichte. Auf diese Breite sollen alle Gewichte umgerechnet werden; dann hat man in Physik und Chemie mit einfachen Zahlen zu rechnen. (Chem. News **97**. 301. 26/6. [Mai] Kopenhagen.) W. A. ROTH-Greifswald.

Daniel J. Rankin, *Die Potentialenergie der Elemente.* Vf. nimmt an, daß die Energie in einem Element in zwei Formen vorhanden ist: als statische Energie, die durch äußere Energiezufuhr nicht beeinflußt werden kann u. sich in der Radioaktivität manifestiert, und potentiale Energie. Vf. bringt in einer Tabelle für fast alle Elemente die Werte ihrer Potentialenergien, verschweigt aber völlig, wie diese Zahlen berechnet sind. — Vereinigen sich zwei Elemente zu einer Verb., so hat dieselbe eine Potentialenergie gleich der Summe der Potentialenergien der Bestandteile minus der *Wärmetönung* bei der B. der Verb. Da nun nach der Ansicht des Vf. das *spezifische Volumen* abhängig ist von dem Energieinhalt des Elementes, resp. der Verb., so soll die Potentialenergie der Verb. sich zu der Summe der Potentialenergien der Bestandteile verhalten, so wie das spezifische Molekularvolumen einer Verb. zu der Summe der Atomvolumina der Komponenten. Daß das der Fall ist, versucht der Vf. an einigen Beispielen zu beweisen. (Chem. News **97**. 302—3. 26/6.) BRILL.

N. Andrejew, *Über die Anwendung der optischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zur Untersuchung ihrer Polymerisation und analoger Molekularerscheinungen.* Das Auftreten der Erscheinungen anomaler Rotationsdispersion ohne Absorption in Lsgg. mancher Stoffe wird seit BIOT darauf zurückgeführt, daß diese Stoffe in den Lsgg. wenigstens in zwei entgegengesetzt drehende Molekülarten zerfallen. Vf. versucht nun, ein mathematisches Kriterium zur Best. der Zahl dieser verschiedenen Molekülarten festzustellen, u. kommt zu folgendem Ergebnis: Bedeuten $q_1, q_2, q_3 \ldots q_n$ die spezifischen Rotationen der verschiedenen Molekülarten, $-q_1', q_1'' \ldots q_1^n$, $q_2', q_2'', q_2''' \ldots q_2^n$ dieselben Größen für die Temperaturen $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \ldots$ und bildet man die Determinanten $\delta_1, \delta_2 \ldots$:

$$\delta_n = \begin{Vmatrix} q_1'' - q_1' & q_1''' - q_1' & q_1'''' - q_1' & \ldots & q_1^{n+1} - q_1' \\ q_2'' - q_2' & q_2''' - q_2' & q_2'''' - q_2' & \ldots & q_2^{n+1} - q_2' \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ q_n'' - q_n' & q_n''' - q_n' & q_n'''' - q_n' & \ldots & q_n^{n+1} - q_n' \end{Vmatrix} 0 = 3$$

Digitized by Google

so zerfällt der fragliche Stoff in der Lsg. in n verschiedene Molekülarten, falls die erste verschwindende Determinante δ_n ist. Für $n = 1$ wird $q'' - q' = 0$, für $n = 2$ wird $\frac{q_1'' - q_1'}{q_1'' - q_1} = \frac{q_2'' - q_2'}{q_2''' - q_2'} = \ldots$, d. h. unabhängig von der Wellenlänge λ. Diese letzte Beziehung ergibt sich nach den Berechnungen des Vf. für wss. Lagg. der Weinsäure, des Dimethyltartrats, Diäthyltartrats u. Dipropyltartrats. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. Phys. Teil. 191—202. 10/6. Moskau.) V. ZAWIDZKI.

A. Hantzsch, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure. Berichtigung der Arbeit von Oddo und Scandola* (vgl. S. 278). Die Unveränderlichkeit aller vom Vf. untersuchten Stoffe in schwefelsaurer Lsg. war stets konstatiert worden. Pyridin und Chinolin sind wegen ihrer Hygroskopizität besonders ungeeignet und gerade deshalb vom Vf. nicht untersucht worden. Es ist merkwürdig, eine Base (Pyridin, Chinolin) mittels einer S. zu „trocknen". Die über Kali getrockneten Fll. Pyridin und Chinolin verhalten sich genau wie alle anderen Basen (und damit wie W. und die analogen Sauerstoffverbb.), namentlich wie Acridin. Nach den Verss. des Vfs. zeigte *Pyridin* 59—64%, *Chinolin* 55—56% des berechneten Mol.-Gew., ganz trockenes Chinolin (durch Durchleiten eines über P_2O_5 getrockneten Luftstromes bei etwa 100° erhalten) aber 57—64%, wie alle anderen Basen, *Acridin* 56—70%. Das *Ammoniumsulfat* gab bei einer erneuten Unters. etwas höhere Werte: 57—60%, die Werte von ODDO sind unrichtig. Die vom Vf. gefundene kryoskopische Konstante 70 für H_2SO_4 ist genauer als die von ODDO und SCANDOLA (68,1), weil sie von dem aus KNIETSCHs Bestst. der Schmelzwärme abgeleiteten Werte nur um weniger als ½% abweicht. — Die Ergebnisse des Vfs. bleiben in vollem Umfange bestehen. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 626—30. 28/4.) BLOCH.

Gaston Gaillard, *Beobachtungen über die von einigen Körpern zur Lösung gebrauchte Zeit.* (Vgl. über die Zeit der Ausfällung von Körpern C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 652; C. **1905**. I. 1112.) Der Vf. hat bekannte Gewichtsmengen eines Salzes bei einer bekannten Temp. in bestimmte Mengen Lösungsmittel geworfen, die Lsg. durch einen von einer Turbine angetriebenen Rührer von bestimmter Umlaufsgeschwindigkeit geschüttelt und die Zeit beobachtet, bis zu welcher das Salz vollständig verschwunden war. Für manche der untersuchten Körper (wss. Lagg. von *Natriumthiosulfat*, *Natriumsulfat*, *Saccharose*, *Natriumchlorid*, $CaSO_4$, Gemische von K_2SO_4 und K_2CrO_4, von KNO_3 und NH_4NO_3, von NaCl und KNO_3) zeigen die erhaltenen Werte Beziehungen zur Natur der S. oder zum Gewicht des Metalls des Salzes. Bei wachsenden Mengen der gel. Substanz ist das Verhältnis der Dauer zur erhaltenen Konzentration zuerst merklich konstant, um dann zu steigen. Zwischen dem Wert der Löslichkeit und dem der gebrauchten Zeit besteht eine Beziehung; bei manchen Salzen nimmt, wenn man die Temp. variiert, die Kurve der Zeiten einen der Kurve der Löslichkeit gleichenden Verlauf, Salze von ähnlichen Koeffizienten können aber auch sehr verschiedene Zeiten brauchen, und die Änderung der Zeit mit der Temp. entspricht nicht immer der der Löslichkeit (besonders bei Na_2SO_4 und $CaSO_4$). Bei Gemischen ändert sich die Zeit im Sinne der Löslichkeit, aber die Änderungen sind wenig bemerkbar. Fügt man nach und nach dieselbe Menge eines Körpers zu, wenn die vorhergehende verschwunden ist, so vergrößert sich bei wachsender Konzentration die zur Lösung nötige Zeit.

Der Vf. diskutiert auf Grund der Verss. über die Ausfällung und die Auflösung von Körpern die Frage, ob es nicht für jeden Körper einen fundamentalen Zeitwert gibt, und ob es nicht angebracht wäre, für jede Substanz den Begriff einer „Chemiochronisität" zu schaffen und das Verhalten jedes Elements in dieser Hinsicht zu prüfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1020—22. [18/5.*].) BLOCH.

Digitized by Google

H. W. Woudstra, *Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen. I. Kolloidale Silberlösungen.* Die Klebrigkeit des Ag-Soles hat keine konstanten Werte, und es folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die langsame Koagulation die innere Reibung abnehmen läßt. Da aber Koagulation auch Vereinigung kleinster Ag-Teilchen zu größeren Komplexen bedeutet, so besteht demnach eine Beziehung zwischen innerer Reibung und Größe der Ag-Teilchen, die Reibung wird kleiner mit Größerwerden der Ag-Teilchen. Auch bei Ggw. eines Salzes in dem Ag-Sol nimmt die Viscosität ab, und nur Bariumnitrat und Kupfersulfat zeigen insofern ein fremdes Verhalten, als die Viscosität bei ihrer Ggw. zwar bemerkbar vermindert ist gegenüber einem Sol ohne Salz, daß aber die Werte der inneren Reibung mit der Zeit etwas zunehmen. Die Salze mehrwertiger Metalle wirken bei viel stärkerer Verdünnung ebenso stark wie die Salze einwertiger Metalle. Das Alter des Sols hat auf die Ergebnisse der Verss. keinen Einfluß. Mit abnehmendem Ag-Gehalt des Soles nimmt seine innere Reibung regelmäßig ab.

Wie bekannt, nimmt bei den Gelatine- und Kieselsäuresolen die Viscosität mit der Zeit zu, und DUNSTAN (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 370; C. **1906**. II. 1231 und frühere Arbeiten) hat ganz allgemein für diese Erscheinung Erklärungen zu geben versucht. In Übereinstimmung mit den Erklärungen DUNSTANs stellt Vf. für das Ag-Sol die Möglichkeit auf, daß die größeren Ag-Teilchen infolge der Schwerkraft schneller nach unten gehen und dabei die umringenden Wasserteilchen mitführen. (Chemisch Weekblad **5**. 303—12. 2/5. [3/4.] Zalt-Bommel.) LEIMBACH.

Leonor Michaelis, *Über binäre Elektroden und elektrochemische Adsorption.* Neben dem Lösungsdruck eines l. Stoffes ist bei Elektrolyten noch der Lösungsdruck der beiden Ionenarten zu unterscheiden. Steht z. B. eine S. HS im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Lsg., so gehen im Zeitmoment so viel H'- und S'-Ionen in Lsg., wie sich ungespaltene Molekeln SH wieder ausscheiden. Haben die beiden Ionengattungen verschiedene Beweglichkeit, so stellt sich nach der NERNSTschen Theorie zwischen Bodenkörper und Lsg. eine Potentialdifferenz ein. Da Wasserstoffionen eine sehr große Beweglichkeit besitzen, so wird in der gesättigten Lsg. von *Mastix* — Mastix ist eine ziemlich starke S. — diese Potentialdifferenz fast ausschließlich von dem Gehalt der Lsg. an H'-Ionen abhängen. Durch Zusatz von H'-Ionen wird diese Potentialdifferenz verringert, die Oberflächenspannung entsprechend vergrößert, und es tritt Ausflockung der Mastixsuspension ein, ohne daß eine merkliche Adsorption zu beobachten wäre. Diese Anschauung steht im Gegensatz zu der besonders von FREUNDLICH vertretenen mechanischen Adsorptionstheorie, bei der die Oberflächenspannung der ausgeflockten Stoffe durch Adsorption verringert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 353—55. 26/5.) SACKUR.

C. E. Guye und **A. Bron**, *Potentialdifferenz und Stabilität des Wechselstrombogens zwischen Metallen.* Das Phänomen des Wechselstrombogens ist kompliziert, namentlich bei langen und wenig intensiven Bogen ist es schwer, die Stabilitätsbedingungen zu fixieren. Die Verschiedenheit der Resultate rührt dabei mehr von der Auslöschperiode als der Entzündungsperiode her. Jede Größe, die die Stabilität erniedrigt, verursacht eine Erhöhung der gemessenen Potentialdifferenz. Um die Auslöschperiode möglichst zu verringern, arbeiten die Vff. mit großer Überspannung (20000 Volt gegenüber der nötigen Spannung von ca. 500 Volt). Ferner werden die Elektroden sehr heiß gehalten. Die Apparatur wird eingehend beschrieben. Die Elektroden, deren Entfernung mittels einer Teilmaschine sehr genau bestimmt wird, befinden sich in einem evakuierbaren Glasgefäß. Die Spannung an den Elektroden ist abhängig von der Intensität, der Dauer des Vers. (bei oxydablen Elektroden), dem Gasdruck in der Umgebung, der Temperatur u. der Überspannung. Zeichnet

Digitized by Google

man die Spannungen als Funktionen des Gasdruckes, so haben die Kurven bei niederen Drucken einen Knickpunkt, bei dem die Spannung ein Minimum ist. Dieser Knick findet sich bei allen Metallen; dabei ändert sich das Aussehen des Bogens. Der Knick liegt stets bei einem Druck von 4—8 cm Quecksilber. Ist der Druck größer, so muß man eine höhere Potentialdifferenz anlegen, um die für den Bogen nötige Ionisation zu erhalten. Hat man ganz stabile Bogen, so nimmt die erforderliche Potentialdifferenz streng linear mit dem Druck ab.

Die Elektrodentemperatur ist von großer Wichtigkeit für die Stabilität des Bogens. Je höher die Temperatur, um so höher die Stabilität u. um so niedriger die Potentialdifferenz; letztere strebt mit steigender Temperatur einem Grenzwert zu. An Pt-Elektroden werden eingehende Studien gemacht, wobei sich herausstellt, daß die Ausdehnung der Elektrodenträger, die sehr heiß werden, die Resultate leicht fälschen kann. Die Spannung an den Elektroden steigt linear mit der Entfernung der Elektroden. Geht man mit der Temperatur bis in die Nähe des F., so findet man unabhängig vom Elektrodenmaterial für die wenig flüchtigen Metalle fast denselben Grenzwert für die Potentialdifferenz; für die flüchtigen Metalle ist die Potentialdifferenz erheblich niedriger. Beide Tatsachen sind leicht erklärlich, da im ersten Falle stets das gleiche Medium, die Luft, die Ionen liefert, im zweiten noch Metalldämpfe als Ionenquelle hinzukommen, die die Ionisierung erleichtern, aber individuelle Faktoren einführen. In Stickstoff ist für Pt eine etwas kleinere Potentialdifferenz nötig, um einen stabileren Bogen zu erzeugen als in Luft; sonst liegen dieselben Verhältnisse vor. In Luft von 40 cm Druck, bei einem Strom von 0,1 Amp. und einer Elektrodenentfernung von 3 mm (Bedingungen der größten Stabilität des Bogens) finden die Vff. folgende Werte für die Potentialdifferenz: Pt 472, Au 473, Pd 468, Ag 477, Cu 479 (aus dem Wert für eine Stickstoffatmosphäre abgeleitet), Ni 472—485, Fe 477 Volt. Für leichter flüchtige Metalle ergeben sich unter denselben Bedingungen die Werte: Al 455—500, Cd 340—360, Zn 285—295, Mg 242 Volt. Die letzten 3 Werte stehen mit Verss. an Funken in Übereinstimmung, daß sich nämlich die Metalldämpfe um so rascher bewegen (ca. 500 m pro Sekunde), je kleiner das At.-Gew. des Elektrodenmaterials ist. Bei früheren Verss. ist gefunden worden, daß die Potentialdifferenz für den Bogen mit dem At.-Gew. des Elektrodenmaterials steigt; damals fälschte die Auslöschperiode die Werte. Wegen der geringeren spezifischen Wärme kühlen sich die Elektroden mit höherem At.-Gew. leichter ab, die Auslöschperiode wird größer, und die Potentialdifferenz, die zum Wiederzünden nötig ist, steigt stärker. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 25. 453—73. 15/5. 549—76. 15/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1090—93. 25/5. Genf. Phys. Lab. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Günther Schulze, *Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Zink, Cadmium, Silber und Kupfer.* Da nach den früheren Unterss. des Vfs. (Ann. der Physik [4] 25. 775; C. 1908. I. 1598 u. frühere Arbeiten) sich chemisch ähnliche Stoffe auch in bezug auf ihre elektrolytische Ventilwirkung vergleichbar verhalten, so lag es nahe, anzunehmen, daß Zink und Cadmium ebenso wie Magnesium Ventilwirkung zeigen. Tatsächlich wurde dieselbe auch in konzentrierteren Lagg. von Kaliumcarbonat gefunden. Mit zunehmender Konzentration der Lag. nimmt die Maximalspannung, bis zu der die Abdrosselung erfolgt, stark ab; für Zink liegt sie bei gleicher Konzentration erheblich höher als für Cadmium. Die Temperaturempfindlichkeit ist nicht groß, bei 100° zeigen beide Metalle noch beträchtliche Ventilwirkung. Zur Gleichrichtung von Wechselstrom erweisen sich beide Metalle nicht geeignet, da der Spannungsverlust in beiden Richtungen nur wenige Volt beträgt. Wird dagegen dem Zn oder Cd eine andere Elektrode aus Al entgegengestellt, welche die der Formierung schädliche Stromrichtung abdrosselt, so läßt eine

Digitized by Google

derartige Zelle nach einiger Zeit überhaupt keinen Strom mehr hindurch, sondern verhält sich wie ein Kondensator.

Metalle scheinen also stets elektrolytische Ventilwirkung zu zeigen, wenn auf ihnen anodisch eine zusammenhängende, nichtleitende Schicht und gleichzeitig ein Gas gebildet wird. Daher war anzunehmen, daß auch Silber in den Lagg. von Halogensalzen und Kupfer in Fluorwasserstoff Ventilwirkung zeigen. Diese Vermutung wurde bestätigt, doch scheint in diesen Fällen die Ventilwirkung nicht wie bei den anderen Metallen durch eine Gasschicht, sondern durch eine feste Schicht verursacht zu sein. Denn bei der Formierung zeigt sich keine Gasentw., eine durchschlagene Zelle bleibt zunächst undicht, und eine Maximalspannung ist nicht zu beobachten. Das Verhältnis von Dicke zu DE. ist etwa 100 mal größer als beim Al. (Ann. der Physik [4] **26**. 372—92. 9/6. [30/4.] Physik.-technische Reichsanstalt.) SACKUR.

Günther Schulze, *Über die elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom.* Bei einer ersten Gruppe von Gleichrichtern wird die Umformung durch mechanische Bewegung erzielt, bei einer zweiten Gruppe dagegen dadurch, daß von 2 Elektroden nur die eine imstande ist, bei geringem Spannungsgefälle negative Elektronen auszusenden, die andere dagegen nicht. Zu dieser Gruppe gehören nach den Unterss. des Vfs. die elektrolytischen Gleichrichter. An der Anode bildet sich zwischen Metall und der schlechtleitenden Schicht eine dünne Gashaut aus, durch die die negativen Elektronen des Metalls leicht, die negativen Ionen des Elektrolyten dagegen nicht hindurchgehen können (vgl. vorst. Ref.). Die vorliegende Abhandlung bringt eine große Zahl von Verss., die die praktische Verwertbarkeit der verschiedenen *Metalle* und Lagg. zur Gleichrichtung von Wechselstrom entscheiden soll. Die durch die Zelle hindurchgehenden Ströme werden mit einem Oszillographen aufgenommen und die Versuchsbedingungen eingehend variiert und diskutiert. Von einer vollständigen Wiedergabe des gesamten Tatsachenmaterials muß im Referat Abstand genommen werden. Es ergab sich, daß diesen elektrolytischen Gleichrichtern wohl keine große praktische Bedeutung zuzuschreiben ist, weil trotz guter Wirksamkeit die Gefahr eines spontanen Versagens nicht auszuschließen ist. Dagegen dürfte ihre Verwendung als Kondensatoren mit großer Kapazität zu empfehlen sein. In einem Gefäß von 40 ccm Inhalt und Verwendung von Al-Elektroden läßt sich eine Kapazität von 5000 Mikrofarad bequem erzielen. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 333—47. 19/6. [21/5.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Ch. M. Van Deventer und **H. Van Lummel**, *Aluminium und die Spannungsreihe. Antwort an Herrn J. J. Van Laar.* Vff. suchen das von ihnen (Chemisch Weekblad **4**. 771; C. **1908**. I. 194) aufgestellte Prinzip der halbdurchlässigen Isolatoren gegen VAN LAAR (Chemisch Weekblad **5**. 124; C. **1908**. I. 1021) zu verteidigen. (Chemisch Weekblad **5**. 359—63. 23/5. [23/3.] Weltevreden.) LEIMBACH.

J. J. Van Laar, *Aluminium und die Spannungsreihe* (*Antwort an Ch. M. Van Deventer und H. Van Lummel*). Siehe vorst. Ref. 1. Nicht nur Pt u. Pd, sondern auch Au, Ni, Cu, Sn, Pb u. Hg besitzen die Eigenschaft, H_2 zu absorbieren und diesen elektromotorisch wirksam zu machen. 2. Das Oxydhäutchen kann wie z. B. bei den GROVEschen Gasketten die Werte der H_2-Elektrode ändern und selbst einen ganz selbständigen Potentialunterschied entstehen lassen. 3. Die Angreifbarkeit von Zn erfordert ein besonderes Studium u. hat mit der umstrittenen Frage wenig zu tun. 4. Auch die ionologische ist eine elektromechanische Erklärung und hat

Digitized by Google

nur die älteren elektromechanischen Erklärungen, wie die der halbdurchlässigen Isolatoren, verdrängt. (Chemisch Weekblad 5. 388—90. 30/5. [25/5.] Hilversum.) LEIMBACH.

Ch. M. Van Deventer und **H. Van Lummel**, *Über galvanische Selbstveredelung von Metallen.* Schon früher (Chemisch Weekblad 4. 771; C. 1908. I. 194) haben Vff. die normale Stromrichtung zwischen Zink und Magnesium in verd. H_2SO_4 umgekehrt, indem sie zwischen das Mg und die S. eine Lage Äthyl- oder Propylalkohol als sogenannten halbdurchlässigen Isolator brachten. Heute können sie darauf hinweisen, daß zwischen ein u. demselben Metall ein Strom zustande kommt, d. h. Selbstveredelung eintritt, wenn die eine Elektrode in verd. S. (norm. HCl oder H_2SO_4) taucht und die andere in Alkohol. Bei einer Kette: Metall I — Säure — Alkohol — Metall II ging der Strom im Schlußdraht von II nach I und zeigte damit an, daß das π des Metalls niedriger als das der Säure war, wenn als Metall beiderseits (Zn, Hg), Zn, Cd, (Sn, Hg), Sn, (Pb, Hg), Pb, Ni, Cu zur Verwendung kam. Ag und Pt lieferten keinen Strom. Einzelheiten müssen im Original aufgesucht werden.

Auch eine Veredelung des *Kupfers* gegenüber dem Nickel gelang, wenn man das Cu der Kette Cu—Säure—Ni mit Propylalkohol abspülte, über die Säure Propylalkohol schichtete und das Cu in die Alkoholschicht eintauchte. Für die von NEUMANN und später von WILSMORE aufgestellte und von der modernen Elektrochemie angenommene Spannungsreihe glauben Vff. annehmen zu dürfen, daß das Kupfer dicht unter dem Nullpunkt liegt, d. h. dem Punkt, wo das π der Metalle dem der Fl. am nächsten kommt. (Chemisch Weekblad 5. 349—56. 23/5. 1908. [März 1907.] Weltevreden.) LEIMBACH.

M. Le Blanc, *Gilt das Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektrischen Entladung?* (Nach Verss. von **J. H. Davis**.) LE BLANC und NÜRANEN haben gezeigt, daß bei der thermischen B. von NO in der Hochspannungsflamme das Massenwirkungsgesetz gilt (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 297; C. 1907. II. 282). Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob das Gleiche auch bei den durch stille elektrische Entladung hervorgerufenen Umsetzungen zutrifft. Die Verss. wurden mit *Ammoniak* ausgeführt, das in Mischungen mit Stickstoff und Wasserstoff in einem Ozonisator der dunklen Entladung ausgesetzt wurde. Der Verlauf der Rk. wurde durch die Messung der Druckänderung verfolgt. Die Ergebnisse sind die folgenden: Bei konstanter Stromstärke und Temp. verläuft die Zers. des NH_3 anfänglich wie eine Rk. erster Ordnung, wie auch schon POHL gefunden hatte (Ann. der Physik [4] 21. 879; C. 1906. I. 834). Bei Erhöhung der Stromstärke um ein Drittel verdoppelt sich die Konstante, dagegen ist der Temperatureinfluß gering; die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich erst bei Erwärmung um 100°. Bei Überschuß von Wasserstoff nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich ab, bei Überschuß von Stickstoff nimmt sie zu. Zusatz von Stickstoff verändert auch die Lichterscheinung; er verstärkt das Leuchten und verwandelt den fahlen Schein in ein lebhaftes Violett. Das Gleichgewicht selbst, das sich bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Komponenten einstellt, entspricht keineswegs dem Massenwirkungsgesetz. Es ist bemerkenswerterweise auch wenig empfindlich gegen eine Veränderung der Stromstärke und des Potentialabfalls. Offenbar wird die Wrkg. der Elektronenstöße und das dadurch bedingte Gleichgewicht durch die Änderung der Konzentration in einer Weise beeinflußt, die durch das Massenwirkungsgesetz nicht zum Ausdruck kommt. Die Bildungsgeschwindigkeit des NH_3 aus den Elementen steigt mit zunehmender Stromstärke ziemlich rasch, doch dürfte eine technische Verwertung ausgeschlossen erscheinen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 361—66. 3/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Digitized by Google

Arnold Eucken, *Zur Theorie der elektrischen Nervenreizung durch Kondensatorentladung.* (Cf. S. 4; NERNST.) Das Gesetz des elektrischen Schwellenreizes bei Kondensatorentladungen hat, wie NERNST vermutete, die Gestalt: Spannung × Wurzel aus der Kondensatorkapazität = Konst. Die genauen Formeln für die durch Kondensatorentladungen hervorgerufenen maximalen Konzentrationsänderungen im Nerven werden mitgeteilt. Bei langsamen und bei sehr raschen Entladungen treten zu den durch den Stromstoß verursachten Konzentrationsänderungen noch sekundäre Erscheinungen hinzu, bei langsamen Entladungen die Akkommodation des Nerven. Sind diese nach Möglichkeit rechnerisch eliminiert, so tritt das Grundgesetz, die Konstanz der Erregungskonzentration, deutlicher hervor. Bei sehr raschen Entladungen treten wahrscheinlich physikalische Störungen (Deformation der Stromkurve) auf, die die einfachen Erscheinungen verschleiern. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 454—62. 30/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

Max Planck, *Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase. Erste Mitteilung.* Der Vf. resumiert seine mathematisch-physikalischen Ausführungen folgendermaßen. Als „kanonische" Zustandsgleichung wird diejenige Relation bezeichnet, welche die Entropie als Funktion der Energie u. des Volumens darstellt. Diese Gleichung, welche das gesamte thermodynamische Verhalten der Substanz charakterisiert, läßt sich auf Grund der BOLTZMANNschen Definition der Entropie durch die Wahrscheinlichkeit des Zustandes direkt ableiten u. ergibt für ein Gas, dessen Atome als starre Kugeln vorausgesetzt werden, eine Beziehung zwischen Druck, Volumen u. Temperatur, welche mit der bekannten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung im wesentlichen übereinstimmt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 633—47. 25/6.*) W. A. ROTH-Greifswald.

Devaux-Charbonnel, *Die Photographie des Wortes.* Die beim Sprechen erzeugten Mikrophonströme werden photographiert, indem ein Oszillograph in den Stromkreis mit einer Batterie und dem Mikrophon geschaltet wird. Wird statt einer photographischen Platte ein bewegter Film verwendet; so lassen sich nicht nur einzelne Vokale, sondern ganze Worte „photographieren". Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß für einen einzigen Vokal periodische Kurven mit etwa 10 Maxima erhalten werden. Die Kurven werden vom Standpunkt der Akustik aus näher studiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1258—60. 15/6.*) BRILL.

H. Dember, *Über lichtelektrische Kanalstrahlen.* Die Abhandlung bringt den Nachweis, daß bei der Bestrahlung von negativ geladenen Metallplatten nicht nur negative Elektronen, sondern auch positiv geladene Teilchen nach Art der Kanalstrahlen abgegeben werden. Einer negativ geladenen durchlochten Metallplatte wurde einerseits ein geerdeter Platinring als Anode, auf der anderen Seite ein mit dem Quadrantelektrometer verbundener FARADAYscher Zylinder zur Aufnahme der positiven Elektrizität entgegengestellt. Das ganze System war vollständig evakuiert und wurde mit einer Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas beleuchtet. Unter den gewählten Bedingungen betrug der negative Strom $3—6 \cdot 10^{-10}$ Amp., der positive etwa $4 \cdot 10^{-14}$ Amp. (Ann. der Physik [4] **26**. 403—8. 9/6. [6/5.] Dresden. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

H. Greinacher, *Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern.* Eine Urankathode zerstäubt nicht merklich. Mit LUMIÈREschen Platten (Marke blau) erhält man mit U schon nach wenig Stunden eine deutliche Schwärzung; man entwickelt am besten mit einem Rapidentwickler. Setzt man ein kantiges, glattgeschmirgeltes Stück U auf eine Platte, so strahlen die Seiten erheblich aus, die

Digitized by Google

Ecken hingegen nicht; je spitzer der Winkel ist, desto weniger strahlt die Ecke aus, während bei eckigen Körpern mit radioaktivem Überzug die Ecken besonders stark ausstrahlen. Alsdann wirken nur die α-Strahlen, während hier auch die aus der Tiefe kommenden (β- und γ-) Strahlen in Betracht kommen. Man könnte die Unwirksamkeit der Ecken durch Totalreflexion der Strahlen im Inneren des U zu erklären versuchen, doch sprechen besondere Verss. dagegen. Die Wrkg. verschwindet, wenn die Strahlen statt in Luft in Hg austreten. Auch Deflexion erklärt die Tatsache nicht. Aus Uranoxyd und Gips stellt der Vf. strahlende Prismen von beliebiger Gestalt her, die dieselben Erscheinungen zeigen wie Uranprismen. Verss., die magnetische Ablenkung zu bestimmen, zeigen, daß der Flächeneffekt von β-Strahlen herrührt. Setzt man der Uranoxyd-Gipsmischung Mennige zu, die die β-Strahlen stark absorbiert u. viel Sekundärstrahlen emittiert, so besteht der Effekt unvermindert fort, ein Beweis dafür, daß hauptsächlich Sekundärstrahlen in Frage kommen. Dasselbe folgt aus einem Vers., bei dem ein Röhrchen mit Ra in einen Bleiklotz gesteckt wird. Nimmt man an, daß alle Sekundärstrahlen hauptsächlich in der Richtung des Primärstrahles weitergehen, so kann man den Flächeneffekt erklären. (Physikal. Ztschr. **9**. 385—92. 15/6. [Mai.] Zürich. Phys. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

A. S. Eve, *Die Veränderungen der Geschwindigkeit der α-, β- und Sekundärstrahlen radioaktiver Stoffe in einem elektrischen Felde.* Der Vf. hatte früher angenommen, daß die durch β- und γ-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen homogen sind. (Philos. Magazine [6] **8**. 669; C. **1905**. I. 141.) Neuere Unterss. haben jedoch diese Ansicht als falsch erwiesen. Vielmehr ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen gerade so variiert, wie die der primären β-Strahlen, und daß sie von der Natur des Sekundärstrahlers abhängt. (Vgl. Allen, Phys. Review, August 1906.) Die leichteren Stoffe entsenden weniger und leichter absorbierbare Sekundärstrahlen als die dichteren.

Ferner wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit von α-, β- u. Sekundärstrahlen durch ein elektrisches Feld beeinflußt wird, falls die Kraftlinien in der Richtung der Strahlen verlaufen. Als Strahlenquelle für α-Strahlen diente Thorium *C*, für β-Strahlen eine mit einer Al-Schicht bedeckte Menge Ra. Entsprechend der Geschwindigkeitsänderung wurde auch für α-Strahlen eine kleine Zu- oder Abnahme des Wirkungsbereiches konstatiert, je nach der Richtung des elektrischen Feldes. Bei β-Strahlen wurde eine entsprechende Zu- oder Abnahme des Ionisationsvermögens beobachtet. (Philos. Magazine [6] **15**. 720—37. Juni. [Februar.] Mc. Gill University. Montreal.)
Sackur.

Ed. Sarasin und **Th. Tommasina**, *Über die wahre Ursache der Verdoppelung der Entaktivierungskurve von Leitern, die mit einer dielektrischen Schicht bedeckt und aktiviert werden.* Weitere Verss. ergeben die Erklärung für die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 420; C. **1907**. II. 1380) beschriebene Erscheinung. Die radioaktive Strahlung wird nämlich zum Teil durch die dielektrische Schicht (Kautschuk) absorbiert, indem der Kautschuk ionisiert wird. Die frühere Beobachtung, daß die Aktivierung und die Entaktivierung viel langsamer erfolgen, wenn die Ladung eine positive, als wenn sie eine negative ist, wird bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1205—8. 9/6.*)
Beill.

E. Grüneisen, *Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle.* Richards und seine Mitarbeiter haben festgestellt, daß die Kompressibilitäten ähnlich wie andere physikalische Eigenschaften periodische Funktionen der At.-Gew. sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 77 ff.; C. **1907**. II. 1470.) Hierfür läßt sich im Anschluß an Mie (Ann. der Physik.

Digitized by Google

[4] **11.** 657.) für einatomige metallische Elemente eine theoretische Beziehung aufstellen, die zu folgendem Resultat führt: Das Produkt aus Spannungskoeffizient u. Atomvolumen einatomiger Körper ist eine lineare Funktion ihrer Atomwärme, oder mit anderen Worten: Alle einatomigen festen u. fl. Körper erleiden bei gleicher adiabatischer Kompression die gleiche Temperatursteigerung. Diese Beziehung ist, wie eine tabellarische Zusammenstellung zeigt, wenigstens mit einiger Annäherung erfüllt. Es läßt sich ferner ableiten, daß *Iridium*, dessen Kompressibilität nicht bekannt ist, am wenigsten kompressibel von allen Metallen ist. Gleichzeitig besitzt es auch große Härte. Auch für nicht metallische Elemente, wie fl. *Chlor* u. *Silicium* ist der Spannungskoeffizient ungefähr das gleiche Multiplum der Atomzahl in der Volumeneinheit wie für Metalle. (Ann. der Physik [4] **26.** 393—402. 9/6. [8/5.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

H. Droop Richmond, *Studien über Wasserdampfdestillation.* I. Theoretisches. Es werden mit Hilfe der üblichen Überlegungen bezüglich der Dest. gesättigter Lsgg. Gleichungen abgeleitet, die die Geschwindigkeit der Dest. einer Substanz aus ihrer wss. Lsg. wiedergeben sollen. Die Anwendung auf die Wasserdampfdest. einer Lsg. in einem nichtflüchtigen Lösungsmittel gibt unter gewissen Bedingungen und Vereinfachungen für die Abhängigkeit der Anzahl Moleküle Substanz y die in Lsg. bleiben von der Anzahl x der Moleküle W. die Formel: $\log y = \frac{ac}{s+c}x$ (a und c Konstanten, s das Volumen des Lösungsmittels). Diese Gleichung soll für den Fall gelten, daß das Volumen des W. durch die Kondensation des eintretenden Dampfes eben konstant gehalten wird.

II. Die Wiedergewinnung des Amylalkohols aus den sauren Flüssigkeiten, die man nach Durchführung der Gerberschen Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch erhält. Durch Wasserdampfdest. läßt sich der größte Teil des bei dieser Methode verwendeten Amylalkohols wieder zurückgewinnen. Der rohe, mit W. gemischte Amylalkohol wird umdestilliert und kann dann zu einer neuen Versuchsreihe verwendet werden. Nach der obigen Gleichung soll bei einer derartigen Wasserdampfdest. das Verhältnis $\log y/x$ konstant sein. Tatsächlich erhält Vf. bei einer Versuchsreihe, in der x und y gemessen werden, für das obige Verhältnis annähernd konstante Zahlen. (The Analyst **33.** 209—17. Juni. [1/4.].) BRILL.

William M. Dehn, *Einfache Demonstrationen der Gasgesetze.* Die *Apparate* sollen dazu dienen, den Studierenden im Praktikum die Gasgesetze verständlich zu machen. Als Indicator für die Volumenänderungen dient ein Quecksilbertropfen in einer geteilten, engen Röhre, an die eine Kugel von bekanntem Volumen angeschmolzen ist. Die Kugel wird in Wasserbäder von verschiedener Temperatur gebracht, oder der Druck wird durch Einblasen von Luft erhöht und die Druckzunahme an einem einfachen, angesetzten Manometer mit Hahn abgelesen. Die Wrkg. des Wasserdampfes oder der Partialdrucke anderer Gase auf Gasvolumina ist schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **29.** 1052; C. **1907.** II. 1369) behandelt worden. Es wird ein einfacher Vers. beschrieben, um die Wrkg. von Druck, Temperatur und Wasserdampf zusammen zu demonstrieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 578—82. April. [31/1.] Washington. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Rebenstorff, *Voltametrische Messungen.* Von Vorteil ist die Verwendung eines Knallgasvoltameters, dessen Elektrodendrähte in bekannter Weise zweien, den Schliffstopfen durchsetzenden, mit Hg gefüllten Glasröhren eingeschmolzen sind. Der Stromschluß durch Einsenken der Drähte in das Hg und ebenso das Abstellen

Digitized by Google

des Stromes erfolgt sehr bequem gleichzeitig mit dem Auslösen der Stechuhr. Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 181—82. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

Berthold König, *Zur Phosphorwasserstofferzeugung aus Calciumphosphür* hat Vf. von der Glasapparatenfabrik PAUL HAACK, Wien, kleine Fläschchen aus schwerem Glas für 3—4 g Phosphür herstellen lassen, die im Wasser stabil bleiben. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 185—86. Mai. Göding.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Léon Rotinjanz, *Die Zähigkeitsänderung des flüssigen Schwefels.* Der Vf. hat eine Reihe von Zähigkeitskurven des reinen, aus CS_2 krystallisierten Schwefels, sowie des mit NH_3, resp. J verunreinigten Schwefels konstruiert, die sich über ein Temperaturgebiet von 120—448° erstrecken. Er bediente sich dazu der Methode und des App. von R. PŘIBRAM (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, Juni 1878). Genaueres über die Ausführung ist im Original nachzusehen. Er fand dabei die Zähigkeit des *Olivenöles*, auf W. von 17° als Einheit bezogen, zu 80,8, für W. das Prod. aus Druck und Auslaufzeit = 0,0198. Die mit S enthaltenen Resultate (bei 120° Zähigkeit η 11, 150° 8, 170° 30 000, 187° 52 000, 220° 24 000, 250° 9600, 300° 2200, 380° 230, 420° 105, 440° 80, 448° 74) beweisen, daß die Vorerwärmung einen wesentlichen, gewissen Gesetzen gehorchenden Einfluß auf den Verlauf der Zähigkeitskurven bei steigender und fallender Temp. ausübt. Beimengungen ändern die Werte der Zähigkeiten und verschieben auch die Maxima zu anderen Tempp. Gewöhnlicher S hat ein Zähigkeitsmaximum bei 187°, mit NH_3 bearbeiteter bei 180°, 0,02% J enthaltender bei 225° und 0,77% J enthaltender bei 265°. Zum erstenmal erhitzter S hat die höchste Zähigkeitskurve. Die Anwesenheit von amorphem, unl. S ist nicht als Grund der Zähigkeitsänderungen anzusprechen. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 609—21. 28/4. 1908. [Mai 1907.] Physik.-chem. Lab. des Polytechnik. St. Petersburg.) BLOCH.

Francis L. Usher, *Über die Löslichkeit von Stickoxyd in wässerigen Lösungen von Ferrosulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Manganochlorid.* (Vgl. MANCHOT, ZECHENTMAYER, LIEBIGs Ann. **350**. 368; HÜFNER, Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 416; C. **1907**. I. 608; II. 516.) Der Vf. suchte die Natur der Verb. von $FeSO_4$ mit NO durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung von $FeSO_4$-Lsgg. verschiedener Konzentration, die mit NO unter verschiedenem Druck gesättigt sind, sicherzustellen. Es gelang ihm aber nicht, genaue Resultate zu erhalten, da NO durch $FeSO_4$-Lsgg. teilweise zu N_2O und N reduziert wird (vgl. auch W. GRAY, Inaug.-Diss., Bonn 1907). $NiSO_4$, $CoSO_4$ und $MnCl_2$ verhalten sich wie vollständig indifferente Salze und vermindern im Gegensatz zu den Beobachtungen HÜFNERS die Löslichkeit von NO im W., wirken also wie andere Salze aussalzend. — Was die *Darstellung von Stickoxyd* anbelangt, so liefert die L. W. WINKLERsche Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1408; C. **1901**. II. 4) das reinste, gleichmäßigste Gas. Die Löslichkeit in den obigen Salzlsgg. ist im Original in Tabellen angegeben. Durch KOH wird, was der Vf. bestätigte, NO teilweise zu N_2O und N zers., daher gibt mit konz. H_2SO_4 gewaschenes NO einen kleineren Absorptionskoeffizienten als das mit KOH gewaschene. Die Absorption einer $^1/_{10}$-n. $FeSO_4$-Lsg. beträgt etwa 36,2 ccm NO. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 622—25. 28/4. Physik.-chem. Inst. der deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

E. Berger, *Über das Phosphoroxybromid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 721—24. 20/6. — C. **1908**. I. 1446.) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

Geo Woodiwiss, *Einige der nichtmetallischen Elemente in bezug auf Valenz und Dichte* (cf. Chem. News **97**. 122; C. **1908**. I. 1356). Wie Vf. abgeleitet hat, ist der Quotient von Dichte durch Quadratwurzel aus der Valenz für die nichtmetallischen Elemente annähernd proportional dem Atomgewicht. Für die inaktiven Gase *Argon*, *Krypton* u. *Xenon* gilt diese Beziehung nur, wenn man denselben eine Valenz gleich 0,5 zuschreibt. Vf. zögert denn auch nicht, das zu tun, indem er meint, daß man auf Grund des periodischen Systems dieser Gruppe eine Valenz kleiner als 1 zuschreiben muß, und daß der Wert 0,5 ebenso gut als die übliche Annahme des Valenzwertes 0, der Inaktivität dieser Gase Rechnung trägt. Denn, so schließt er, gibt es irgend ein Element, das die Valenz 0,5 hat und dabei chemisch aktiv ist? (Chem. News **97**. 265. 5/6.) BRILL.

Franz Fischer und **Otto Hähnel**, *Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Die Vff. sind bei ihren Verss. zu anderen Ergebnissen gelangt als KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 221; C. **1908**. I. 1872.) Um wirklich vergleichbare Werte zu erhalten, haben sie nicht wie jene Forscher den durch die Zerstäubungsröhre gehenden Strom gemessen, sondern stets 2 Entladungsröhren, die miteinander verglichen werden sollten, hintereinander geschaltet. Waren die Röhren mit gleichen Gasen gefüllt und enthielten sie Kathoden aus dem gleichen Metall, so trat auch in beiden die gleiche Zerstäubung ein. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Bei gleichem Gasdruck und gleicher Stromdichte ist die Zerstäubung in *Wasserstoff* und *Argon* für alle untersuchten Metalle die gleiche; sie wächst angenähert proportional mit der Wurzel aus der Stromstärke u. umgekehrt proportional mit dem Gasdruck. Ggw. von Luft verringert die Zerstäubung, besonders in einer Atmosphäre von Argon. Dem Betrage der Zerstäubung nach ordnen sich die Metalle in die Reihe Al, Fe, Ni, Cu, Pt, Ag. Die Reihenfolge der Gase, nach der diese die Zerstäubung der Metalle begünstigen, ist nicht die ihrer Atomgewichte. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 366—67. 3/7. [Juni] Berlin. Chem. Institut Univ.) SACKUR.

A. Bogorodski, *Über spezifische elektrolytische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kalium- und Natriumnitrats.* Die von H. T. KALMUS (Dissert., Zürich 1906) gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten des geschmolzenen KNO_3 und $NaNO_3$ sind ca. 3% größer als die entsprechenden Werte des Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 703; C. **1905**. II. 955). Diesen bedeutenden Unterschied versucht Vf. dadurch zu erklären, daß KALMUS die Temp. seiner Schmelzen 8—9° zu niedrig bestimmt hatte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 192—97. 10/6. Kasan. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Hugo Erdmann und **Theodor Nieszytka**, *Naphthalinsulfosaure Salze des Cers. Naphthalin-α-sulfosäure*, F. 67,5—68°. — $Ce(C_{10}H_7SO_3)_3 + H_2O$. Weiße, blätterige Krystalle aus W. Die Lsg. reagiert sauer und gibt mit Benzidinlsg. in Eg. einen Nd. von feinen Nadeln. Naphthalin-1,8-oxysulfosaures Ammonium gibt blauroten, schleimigen Nd., beim Kochen ein schweres, blaues Pulver. Das Cer läßt sich aus der Lsg. als Oxyd etc. fällen. — *Naphthalin-β-sulfosäure*, $Ce(C_{10}H_7SO_3)_3 + H_2O$. Große, weiße Blättchen, die sich fettig anfühlen. Verliert im Exsiccator schnell $^2/_3$ seines Krystallwassers, allmählich auch den Rest. Gibt dieselben Fällungen, wie das α-sulfosaure Salz, außerdem auch mit Anilin u. o-Toluidin. Die Fällungen des Cers als Oxyd etc. werden durch Weinsäure verhindert. — *Naphthalin-1,5-disulfosäure*, $Ce[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle, die das Krystallwasser bei 180° verlieren. — *Naphthalin-2,7-disulfosäure*, $Ce[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 3H_2O$. Die Krystalle verlieren schon bei längerem Stehen an der Luft das Krystallwasser. — *Naphthalin-2,6-disulfosäure*, $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + H_2O$. Hält beim Erhitzen $^1/_2$ Mol. Krystall-

Digitized by Google

wasser zurück. — *Naphthalin-1,6-disulfosäure*, $Ce_2[C_{10}H_6(SO_3)_2]_3 + 4H_2O$. Verliert das Krystallwasser leicht. — *Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure*, $CeC_{10}H_5(SO_3)_3 + {}^3/_4H_2O$. Weiße Schuppen. Verwittert schon an der Luft. — *Naphthalin-1,3,6-trisulfosäure*, $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3] + {}^3/_4H_2O$. Gelbliche, undurchsichtige Schuppen. Verliert das Krystallwasser an der Luft allmählich. — *Naphthalin-1,3,7-trisulfosäure*, $Ce[C_{10}H_5(SO_3)_3]_3 + {}^5/_4H_2O$. Derbe Krusten. Verliert das Krystallwasser an der Luft.

Naphthalin-1,8-oxysulfosäure, $Ce(C_{10}H_6OHSO_3)_3 + 3H_2O$. Durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalz der S. blaubrauner, amorpher Nd., der sich rasch beim Kochen, langsam beim Stehen dunkelblau färbt. Aus der freien S. und Cercarbonat entsteht ein blaues Pulver von der Zus. $Ce_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. — *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure* (*Chromotropsäure*), $Ce_2[C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2]_3 + 4H_2O$. Aus dem Na-Salz u. Cernitrat. Krystalle aus W. — *Anthrachinonsulfosäure*, $Ce[C_6H_4:(CO)_2:C_6H_3SO_3]_3 + 3H_2O$. Hellgelbgrüne Blätter.

Löslichkeit der Cersalze der:	in 100 Tln. Wasser von 15°	in 100 Tln. Wasser von 100°	in 100 Tln. Methylalkohol von 15°	in 100 Tln. Alkohol von 15°
Naphthalin-β sulfosäure + H_2O	0,97	19,60	0,48	0,17
Naphthalin-α-sulfosäure . . .	1,36	27,58	0,71	0,23
Naphthalin-1,5-disulfosäure . .	0,51	3,88	0,04	0,01
Naphthalin-2,7-disulfosäure . .	4,00	22,50	0,20	0,18
Naphthalin-2,6-disulfosäure . .	7,41	24,88	1,86	0,90
Naphthalin-1,6-disulfosäure . .	31,48	126,60	19,44	9,84
Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure .	16,41	42,58	0,17	0,03
Naphthalin-1,3,6-trisulfosäure .	19,69	58,94	0,22	0,05
Naphthalin-1,3,7-trisulfosäure .	26,76	165,42	0,22	0,10
Naphthalin-β-sulfosäure + $2H_2O$	24,60	411,50	1,36	0,51
Naphthalin-1,8 oxysulfosäure .	0,09	Zers.	0,01	0,02
Chromotropsäure	54,11	531,10	3,34	0,62
Anthrachinonsulfosäure . . .	0,17	40,68	0,10	0,02

(Liebigs Ann. **361**. 166—89. 19/6. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Posner.

Hugo Erdmann und **Fritz Wirth**, *Beiträge zur Kenntnis seltener Erden*. Vff. untersuchen eine Reihe von organischen Salzen der seltenen Erden. Zur Erkennung u. Scheidung der seltenen Erden scheinen außer den Oxalaten die Malonate brauchbar zu sein. Die Malonate der Ceriterden sind isomorph und mikrokrystallinisch, die der Yttererden krystallisieren in langen Spießen.

Die Ceriterden wurden in folgender Weise aufgearbeitet. Durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate wurde *Praseodym* und *Lanthan* einerseits von *Neodym*, *Samarium* und den *Yttererden* getrennt. *Lanthan* wurde von *Praseodym* durch Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate unter Zusatz von Cerammoniumnitrat getrennt. *Samarium* u. *Gadolinium* wurden mit Hilfe von Kaliumsulfat, mit dem Samariumsulfat als $2Sm_2(SO_4)_3, 9K_2SO_4, 3H_2O$ ausfällt, getrennt.

Salze der Malonsäure mit den seltenen Erden. *Malonsäure* gibt im Gegensatz zur Oxalsäure in wss. Lsg. keine Ndd. mit den Salzen der Erden. Die Malonate wurden daher aus den Hydroxyden dargestellt. Die Salze fallen erst beim Erhitzen oder bei längerem Stehen aus. Die Salze sind ll. in Mineralsäuren, wl. in Eg., unl. in A. Lanthansalz, $La_2[CH_2(COO)_2]_3, 5H_2O$. Weißer, krystallinischer Nd. — Cersalz, $Ce_2[CH_2(COO)_2]_3, 5H_2O$. Weißer, krystallinischer Nd. Verliert bei 104° 2 Mol., bei 180° alles W. — Praseodymsalz, $Pr_2[CH_2(COO)_2]_3, 6H_2O$. Grünes, krystallinisches Pulver. Verwittert an der Luft. — Neodymsalz, $Nd_2[CH_2(COO)_2]_3 \cdot 5H_2O$. Schwachroter, krystallinischer Nd. — Samariumsalz, $Sa_2[CH_2(COO)_2]_3, 6H_2O$.

Digitized by Google

Weißes, körniges Pulver. — Gadoliniumsalz, $Gd_2[CH_2(COO)_2]_3, 8H_2O$. Krystallinischer Nd. Feine Nädelchen. — Yttriumsalz, $Y_2[CH_2(COO)_2]_3, 5H_2O$. Weiße, Nadeln. — Erbiumsalz, $Er_2[CH_2(COO)_2]_3, 10H_2O$ (?). Schwach rosa gefärbte, lange Nädelchen. Die Malonate der Cergruppe sind prismatische, tafelförmige Krystalle, anscheinend rhombisch und stark doppelbrechend. Die Malonate der Yttererden sind langprismatische Nadeln; sie gehören dem rhombischen System an. 100 g W. von 18° lösen 0,0455 g Lanthanmalonat, 0,0141 g Cermalonat, 0,0179 g Praseodymmalonat, 0,0354 g Neodymmalonat, 0,0397 g Samariummalonat, 0,0616 g Gadoliniummalonat, 0,1076 g Yttriummalonat, 0,1300 g Erbiummalonat.

Salze der seltenen Erden mit der 1,8-Oxynaphthalinsulfosäure. Die Salze wurden aus den Carbonaten und der freien *1,8-Oxynaphthalinsulfosäure* dargestellt. — Lanthansalz, $La_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes, schweres Pulver, l. in SS. mit blauroter Farbe. — Praseodymsalz, $Pr_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Schweres, grünes Pulver, l. in SS. mit blauroter Farbe. — Neodymsalz, $Nd_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Graues, schweres Pulver, l. in SS. mit gelbroter Farbe. — Samariumsalz, $Sa_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes, Pulver. — Gadoliniumsalz, $Gd_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißer Nd., l. in SS. mit blauroter Farbe. — Yttriumsalz, $Y_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weißes Pulver, ll. in SS. mit blauroter Farbe. — Erbiumsalz, $Er_2(C_{10}H_6OSO_3)_3$. Weiß. Konnte nicht ganz rein gewonnen werden. 100 g W. von 14° lösen 0,0926—0,0987 g Lanthansalz, 0,0901 g Cersalz, 0,0709—0,0818 g Praseodymsalz, 0,0171—0,0211 g Neodymsalz, 0,0496—0,0573 g Samariumsalz, 0,117 g Gadoliniumsalz, 0,0951 g Yttriumsalz u. 0,0339 g Erbiumsalz.

Durch Erhitzen der Sulfate im trockenen H_2S-Strom wurden dargestellt: *Samariumsulfid*, Sa_2S_3. Gelbes Pulver. Entzündet sich nicht an der Luft. Wird durch W. erst beim Kochen langsam zers. — *Gadoliniumsulfid*, Gd_2S_3. Gelbes, hygroskopisches Pulver von ähnlichen Eigenschaften. Beide Sulfide lösen sich leicht in Säuren unter H_2S-Entw. (LIEBIGS Ann. **361**. 190—217. 19/6. [8/3.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Sir William Crookes, *Über Scandium*. Eine sehr große Anzahl von *Mineralien* wurden daraufhin untersucht, ob sie Scandium enthalten. Die Unters. wird dadurch erleichtert, daß dem *Scandium* eine äußerst charakteristische Gruppe von Linien zwischen den Wellenlängen 3535,864 und 3651,983 zukommt, wobei die stärkste dieser Linien bei 3613,984 liegt. Nur in den folgenden Mineralien wurde mehr als 0,01% Scandium gefunden: Auerlit, Cerit, Keilhaulit, Mosandrit, Orangit, Orthit, Pyrochlor, Thorianit, Thorit u. Wiikit. Das einzige Mineral, in dem Scandium in einigermaßen erheblicher Menge enthalten ist, ist der *Wiikit*, ein schwarzes, amorphes Mineral von der D. 4,85 u. der Härte 6, unschmelzbar vor dem Gebläse, unangreifbar durch SS., aber aufschließbar durch Kaliumbisulfat. Beim Erhitzen zur Rotglut gibt der Wiikit mit großer Heftigkeit 5,82% seines Gewichtes an Wasser- und Säuredämpfen ab, und gleichzeitig wird ca. 0,01% Helium, ferner ein wenig Wasserstoff, CO_2, H_2S und eine Spur Neon abgegeben. Die vollständige Analyse des Wiikits ist: Tantalsäure u. Niobsäure 15,91%, TiO_2 + ZrO_2 23,36%, Erden der Cergruppe 2,55%, Yttererden 7,64%, Scandiumoxyd 1,17%, Thorerde 5,51%, Eisenoxydul 15,52%, Uranoxyd 3,51%, SiO_2 16,98%, Wasser u. Gase 5,83%, ferner Ca, Mg, Sn, S zusammen 1,97%.

Die aus dem Mineral abgeschiedenen seltenen Erden wurden nach einem Verf., das später beschrieben werden soll, fraktioniert, um aus den Roherden das Scandium rein zu gewinnen. Besonders schwierig ist die Trennung des Scandiums vom *Ytterbium*; sie gelang aber, da sich die stärkste Ytterbiumlinie 3694,344 in der Nähe der Scandiumlinien befindet, ohne sich mit diesen zu decken, u. da das At.-Gew. 44,1 des Scandiums durch eine geringe Beimengung von Ytterbium schon stark erhöht würde. Aus der rein hergestellten Scandiumerde hat Vf. die folgenden

Digitized by Google

Verbb. des Scandiums dargestellt: *Scandiumhydroxyd*, $Sc(OH)_3$, *Scandiumcarbonat*, $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$, *Scandiumchloridhydrate*, $Sc_2Cl_6 \cdot 3H_2O$ u. $Sc_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, *Scandiumbromidhydrate*, $Sc_2Br_6 \cdot 3H_2O$ u. $Sc_2Br_6 \cdot 12H_2O$, *Scandiumchlorat*, *Scandiumperchlorat*, *Scandiumbromat*, *Scandiumsulfate*, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, *wasserfreies Scandiumsulfat*, $Sc_2(SO_4)_3$, u. ein *basisches Scandiumsulfat*, $Sc_2O(SO_4)_2$. Ferner *Scandiumkaliumdoppelsulfat*, $3K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$, *Scandiumselenate*, $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, und $Sc_2(SeO_4)_3 \cdot 2H_2O$, *Scandiumnitrate*, $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $Sc(NO_3)_3$, $ScOH(NO_3)_2 \cdot H_2O$ und $Sc_2O(NO_3)_4$, *ameisensaures Scandium*, $(HCOO)_2ScOH \cdot H_2O$, *Scandiumacetat*, $(C_2H_3COO)_2ScOH$, *Scandiumbutyrat*, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2COO)_2ScOH$, *Scandiumoxalate*, $Sc(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$, $Sc(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, $Sc(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ und $Sc(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$, *Scandiumpikrate* (mit 5 u. mit 14 Krystallwassermol.), *Scandiumpyromellitat*, *Scandiumcamphorat*, *Scandiumpropionat*, *Scandiumisobutyrat* u. *Scandiumisovalerianat*. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 516—18. 10/6. [30/4.*].) BRILL.

Ch. M. Van Deventer, *Über amalgamiertes Zink.* Daß amalgamiertes im Gegensatz zu nicht amalgamiertem Zink von verd. H_2SO_4 fast gar nicht angegriffen wird, während amalgamiertes Aluminium eine lebhafte H_2-Entw. zeigt, schreibt Vf. der größeren „chemischen Aktivität" des Al zu, die die B. einer gleichmäßigen Gashaut über dem Metall ausschließt. (Chemisch Weekblad **5**. 356—59. 23/5. [März.] Weltevreden.) LEIMBACH.

Sidney Russ, *Über die elektrische Ladung des aktiven Beschlages von Aktinium.* In einer vorhergehenden Abhandlung war mitgeteilt worden, daß das Verhältnis, in welchem sich der *aktive Beschlag* von *Aktinium* zwischen einem positiv und negativ geladenen Drahte verteilt, von dem Abstand der Elektrode u. der Emanationsquelle abhängt. (Philos. Magazine [6] **15**. 601; C. **1908**. I. 2012.) Es ergab sich nun, daß bei sehr kleinem Abstande der aktive Betrag fast ausschließlich zum negativen Pol geht u. sich um so mehr zum anderen wendet, je größer dieser Abstand wird. Diese relative Verteilung stellt sich sowohl bei geringen wie bei größeren Drucken ein. Ob die Teilchen des aktiven Beschlages schon im Augenblick ihres Entstehens geladen sind oder die Ladung erst durch den Zusammenstoß mit Gasmolekeln erhalten, bleibt noch eine ungelöste Frage. (Philos. Magazine [6] **15**. 737—45. Juni. Manchester. Univ.) SACKUR.

M. Tananajew, *Über die elektrolytische Darstellung des chemisch sehr reaktionsfähigen Silbers.* Vf. verfährt folgendermaßen: Eine wss. Lsg., enthaltend 1,5% $AgNO_3$ + ca. 1% HNO_3 wird auf 40° vorgewärmt, in die Lsg. zwei Platinelektroden, die Kathode mit einem porösen Tonzylinder umgeben, eingetaucht und ein Strom von vier Akkumulatoren durchgeleitet. Das *Silber* wird dabei in Form einer schwammigen, amorphen M. niedergeschlagen, die sehr reaktionsfähig ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 197—203. 10/6. Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Prafulla Chandra Ray, *Molekularvolumen der Nitrite des Silbers, Quecksilbers und der Alkalimetalle.* Vf. bestimmte DD. einiger Nitrite pyknometrisch in trockenem Paraffinöl und berechnete aus den gefundenen Durchschnittswerten die Molekularvolumina (M. V.), bezogen auf die verdoppelten Mol.-Geww. Sie erhielt bei 21—31° für: *Lithiumnitrit:* D. 1,671, M. V. 63,44; *Natriumnitrit:* D. 2,157, M. V. 63,98; *Kaliumnitrit:* D. 1,915, M. V. 88,88; *Silbernitrit:* D. 4,453, M. V. 69,16; *Mercuronitrit:* D. 5,925, MV. 83,04. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 75. 30/3.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 997—1000. Juni. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Digitized by Google

F. Schmiedt, *Beiträge zur elektrolytischen Oxydation des Kupfers.* Die Arbeit von E. MÜLLER und SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 25; C. **1907**. I. 619) über elektrolytische B. von Kupferperoxyd wird nachgeprüft, wobei etwas andere Versuchs- u. Analysenbedingungen innegehalten werden. Neben Kupferoxyd u. Superoxyden bildet sich primär wahrscheinlich auch Oxydul, das sich mit dem ebenfalls gebildeten H_2O_2 umsetzt. Die größte Menge des Superoxyds bildet sich im Anfang der Elektrolyse, wo die Temperatur noch niedrig ist. Eine Entscheidung über die Wertigkeit des Cu in der Verb. ist nicht sicher möglich. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 53—56. Juni. Berlin. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bädeker und **E. Pauli**, *Das elektrische Leitvermögen von festem Kupferjodür.* BÄDEKER fand (Ann. der Physik [4] **22**. 749; C. **1907**. I. 1567) für festes *Cuprojodid* den spezifischen Widerstand $4{\cdot}5 \times 10^{-2}$ Ohm, einen für einen durchsichtigen Körper sehr kleinen Wert. Der Widerstand wächst im Lauf von Tagen zum vielfachen Betrag des ursprünglichen Wertes an. Die Vff. untersuchen das Leitvermögen sofort nach der Herst. des Spiegels und finden bei 18° einen spezifischen Widerstand von ca. 0,010. Hält man den Spiegel dauernd in gesättigtem Joddampf, so ist keine Alterung zu bemerken, sie tritt sofort ein, wenn sich der Spiegel in einer Luft- oder Wasserstoffatmosphäre befindet. Der Vorgang ist reversibel. (Physikal. Ztschr. **9**. 431. 1/7. Jena. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bädeker, *Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens.* S. vorst. Arbeit (s. vorst. Ref.). Eine CuJ-Schicht, die einige Tage alt ist, zeigt im Dunkeln eine Elektrizitätsleitung von ca. 0,1 reziprokem Ohm. In gesättigtem Joddampf oder einer gesättigten Jodlösung steigt der Wert auf ca. 1×10^3 reziproke Ohm, und zwar findet ca. $^4/_5$ der Gesamtzunahme in der ersten Minute statt. In einem Gleich- u. Wechselstrom erhält man dieselben Werte, auch wenn der Widerstand den hohen Wert hat, vorausgesetzt, daß jede Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, u. kein zu starker Strom angewendet wird, der das Präparat schm. Festes CuJ leitet also metallisch. Bei der Berührung mit Jod tritt Gewichtsvermehrung und Farbänderung ein, die durch Erwärmung im Vakuum bei Ggw. von festem KOH rückgängig zu machen ist. Es scheint sich eine feste Lsg. von *Jod* in CuJ (1 g CuJ + 0,00333 g J) zu bilden. Mit ungesättigtem Joddampf oder ungesättigter Lsg. ist die Aufnahme von Jod u. die Widerstandsänderung geringer. Doch sind schon minimale Jodkonzentrationen wirksam. Belichtung erhöht die Leitfähigkeit von CuJ. Augenscheinlich steigt die Elektronenzahl in der Volumeneinheit durch die Jodaufnahme beträchtlich. (Physikal. Ztschr. **9**. 431—33. 1/7. [12/5.] Jena. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gustave Gain, *Untersuchungen über die Hypovanadinsäure und einige ihrer Verbindungen.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. I. 398. 620; II. 381. 580; **1908**. I. 1449). Nachzutragen ist folgendes. Eine letzte Reinigung des *Ammoniumvanadats*, $V_2O_5(NH_4)_2O$, besteht darin, eine sd. 6%ig. Lsg. des Salzes nach Zusatz einiger ccm NH_3 in einen Kolben zu filtrieren, in dem sich so viel NH_4Cl befindet, als zur B. einer k. gesättigten Lsg. erforderlich ist. Das Ammoniumvanadat ist in der NH_4Cl-Lsg. unl. u. fällt aus. — Eigenschaften des Hypovanadinsäurehydrats: Das Hydrat, $V_2O_4{\cdot}2H_2O$, ist swl. in W., ll. in allen SS., ebenso, wenn auch weniger leicht, in allen Alkalien; es oxydiert sich beim Erhitzen und bei der Einw. von HNO_3 zu Vanadinsäure. — Isomerisation des Hypovanadinsäurehydrats: Dampft man die Lsgg. der beiden isomeren Hypovanadinsäurehydrate in n. H_2SO_4 zur Trockne, so erhält man aus dem rosafarbenen Hydrat ein malachitgrünes, aus dem olivgrünen Hydrat ein grünlichbraunes Sulfat von gleicher Zus. Das erstere Sulfat verwandelt sich in Berührung

Digitized by Google

mit W. in ein hellblaues Pulver, welches sich innerhalb einiger Minuten mit dunkelblauer Farbe löst, während das letztere Sulfat sich auf Zusatz von W. in ein hellblaues, schillerndes Krystallpulver verwandelt, welches sogleich mit grüner Farbe in Lsg. geht. Neutralisiert man die blaue Sulfatlsg. mit KOH, so tritt zuerst ein Farbenumschlag über Grünlichblau in Bräunlichgrün ein, sodann scheidet sich rotbraunes Hydrat ab, welches schließlich mit roter Farbe nahezu völlig wieder in Lsg. geht. Ein Überschuß von KOH ruft völlige Lsg. und darauf eine allmähliche Abscheidung von braunem, krystallinischem $2V_2O_4K_2O \cdot 4H_2O$ hervor, die endlich nach mehreren Tagen einer vollständigen, farblosen Lsg. Platz macht. Die grüne Sulfatlsg. färbt sich beim Neutralisieren durch KOH anfangs gelb, dann wieder grün u. schließlich von neuem gelb unter vorübergehender Abscheidung eines gelben, flockigen Nd.; auf Zusatz von überschüssigem KOH wird die Lsg. allmählich farblos. In den beiden farblosen Lsgg. ist derselbe Endzustand erreicht.

Einwirkung der Hypovanadinsäure auf die Halogenwasserstoffsäuren: Durch Auflösen des Hydrats in verd. HCl und Eindampfen der Lsg. bei 50—60° erhält man aus dem rosafarbenen Hydrat ein blaues, aus dem olivgrünen Hydrat ein dunkelgrünes Chlorid von der Zus. $VO_2Cl_2 \cdot 8H_2O$, etwas zerfließliche Krystalle, ll. in W., schwerer in HCl. Versetzt man die blaue Chloridlsg. mit überschüssiger HCl, so färbt sie sich rotbraun (B. eines Chlorhydrates) und beim darauffolgenden Verdünnen mit W. wieder blau, während die grüne Chloridlsg. unter den gleichen Bedingungen vorübergehend rot wird. — Mit HBr bildet das grüne Hydrat große, rechtwinklige, nickelgrüne Tafeln von der Zus. $VO_2Br_2 \cdot 5H_2O$, die sich mit intensiv roter Farbe in W. lösen; auf Zusatz von überschüssiger HBr wird diese Lsg. dunkelblau. — Ein festes Jodid ließ sich in reiner Form nicht darstellen; die Lsg. des Hydrats in verd. HJ ist rot u. wird auf Zusatz von überschüssiger HJ grünlichblau.

Einwirkung der Hypovanadinsäure auf die Sauerstoffsäuren. I. Mineralsäuren. 1. Schweflige Säure: Versetzt man die C. 1907. I. 398 genannte azurblaue, Krystalle des Sulfits $2V_2O_4 \cdot 3SO_2 \cdot 10H_2O$, enthaltende Reaktionsflüssigkeit mit etwas W. und leitet bei Wasserbadtemperatur SO_2 in die Fl., so löst sich das genannte Sulfit wieder auf; beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum erhält man dunkelblaue Krystallkrusten von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 6H_2O$. Dunstet man die ursprüngliche blaue Fl. über H_2SO_4 u. KOH vollends ein, so erhält man eine dunkelgrüne, zerreibliche, in k. W. wl., in h. W. sll. M. von der Formel $V_2O_4 \cdot SO_2 \cdot 4{,}5H_2O$, während die Fl. beim Eindunsten über H_2SO_4 allein in einem gewissen Augenblick himmelblaue, kleine Krystalle von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 16H_2O$ abscheidet. Die Mutterlauge der letzteren Krystalle liefert beim weiteren Eindunsten über H_2SO_4 blaue Krystalle von der Zus. $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 8H_2O$. Die gleichen Sulfite von der allgemeinen Formel $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot nH_2O$ erhält man auch durch Sättigen einer h. konz. SO_2-Lsg. mit $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. — 2. Selenige S.: $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ ist in einer SeO_2-Lsg. sll.; beim Eindunsten lieferte die blaue Lsg. neben gummiartigen Massen kleine, mkr. Krystalle eines in W. mit blauer Farbe l. Selenits $V_2O_4 \cdot 2SeO_2 \cdot 4H_2O$. — 3. Schwefelsäure: Löst man $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in der äquivalenten Menge H_2SO_4 und dampft die Lsg. langsam bei 50—60° ein, so erhält man dunkelblaue, zerfließliche Prismen von der Formel $V_2O_4 \cdot SO_2 \cdot 3H_2O$, u. in analoger Weise das Disulfat $V_2O_4 \cdot 2SO_2 \cdot 5H_2O$ als hellblaues, mikrokrystallinisches Pulver. — 5. Salpetersäure: Nitrate der Hypovanadinsäure ließen sich nicht darstellen. — 6. Salpetrige Säure: Die durch Auflösen von $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in w. Alkalinitritlsgg. und Eindunsten der Lsgg. über CaO erhältlichen Doppelnitrite sind farblos oder schwach gelblich gefärbt und in W. farblos l.; beim Ansäuern färben sich die Lsgg. unter Entw. roter Dämpfe blau. $(N_2O_3 \cdot K_2O)(N_2O_3 \cdot V_2O_4) \cdot 4H_2O$, hexagonale, relativ beständige Prismen. $[N_2O_3 \cdot (NH_4)_2O](N_2O_3 \cdot V_2O_4) \cdot 6H_2O$, etwas gelbliche, sehr unbeständige

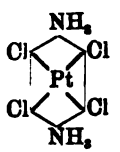
Digitized by Google

Prismen. Das Na-Doppelnitrit ist außerordentlich unbeständig und schwer in krystallinischer Form zu erhalten. — II. Einwirkung einiger organischer Säuren auf Hypovanadinsäure: Durch Auflösen des Hydrats in den betreffenden SS. wurden erhalten: das *Formiat*, $(HCOO)_2 \cdot V_2O_4 \cdot 2H_2O$, mkr., azurblaue Krystalle, ll. in W., weniger in A., das *Acetat*, $(C_2H_3O_2)_2 \cdot V_2O_4 \cdot 5H_2O$, grünlichblaues Krystallpulver, ll. in verd. Essigsäure, fast unl. in Eg., swl. in W., u. das *Oxalat*, $(C_2O_4)_2 \cdot V_2O_4 \cdot 7H_2O$, grünlichblaue Prismen. Außerdem verbindet sich das $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure etc.

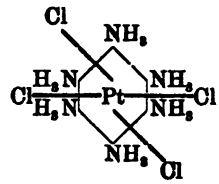
Untersuchung einiger Doppelsalze. Alkalidoppelsulfite: Durch Auflösen von $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ in den betreffenden Alkalidisulfitlagg. unter Einleiten von SO_2 und Eindampfen der resultierenden Lagg. wurden noch folgende Doppelsulfite dargestellt: $3(SO_2V_2O_4) \cdot 2(SO_2K_2O) \cdot 5H_2O$, hellblaue Krystalle. $2(SO_2V_2O_4)(SO_2K_2O) \cdot 2H_2O$, dunkelblaue Krystalle. $V_2O_4 \cdot 4SO_2 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 2H_2O$, grünlichblaue Krystalle. $2(SO_2V_2O_4)(SO_2Rb_2O) \cdot 4H_2O$, azurblaue Krystalle. $(SO_2V_2O_4) \cdot 2(SO_2Tl_2O) \cdot 4H_2O$, smaragdgrüne Blättchen. $2(SO_2V_2O_4)(SO_2Na_2O) \cdot 4H_2O$, hellgrüne Krystalle. Durch Behandeln von Ammoniumhypovanadat mit h. W. und SO_2-Gas und Eindampfen der resultierenden Lag. erhält man endlich grünlichblaue, sich rasch bräunende Krystalle von der Zus. $5(SO_2V_2O_4) \cdot 2[SO_2(NH_4)_2O] \cdot 16H_2O$. (Ann. Chim. et Phys. [8] 14. 224—88. Juni.) DÜSTERBEHN.

John Albert Newton Friend, *Eine Kritik der Wernerschen Theorie und die Konstitution der komplexen Salze.* Man kennt zwei Verbb. der Zus. $PtCl_4(NH_3)_2$, welche in wss. Lag. keine merkliche Dissoziation zeigen. WERNER nimmt nun an, daß die beiden Verbb. stereoisomer sind und die Cl durch Hauptvalenzen, die beiden NH_3 durch Nebenvalenzen direkt an Pt gebunden enthalten, so daß man also zu 4-wertigem N u. 6-wertigem Pt kommen würde. Hiergegen ließe sich vor allem einwenden, daß die Nebenvalenzen, wie in vielen anderen Verbb., auch den Cl oder H zukommen könnten, und daß die direkte Bindung von Cl an Pt kein Ausdruck für die fehlende Dissoziation sein kann, da z. B. KCl stark dissoziiert ist. Letzteres Bedenken bliebe auch bestehen, wenn man zur Bindung der NH_3 die Neutralaffinitäten von SPIEGEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **29**. 365; C. **1902**. I. 699) annehmen würde. Nach den kürzlich entwickelten Anschauungen des Vf. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 260; C. **1908**. I. 1355) über freie und latente *Valenzen* läßt sich nun für $PtCl_4(NH_3)_2$ ein Schema (I.) konstruieren, das deutlich erkennen

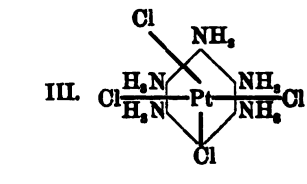
I.



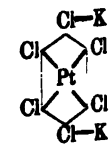
II.



III.



IV.



läßt, daß ohne Sprengung des Komplexes keine Dissoziation möglich ist. Zu einem solchen Sechsring lassen sich nun auch in anderen komplexen Pt-Verbb. die nicht dissoziierenden Teile der Molekel zusammenfügen. So bildet in $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ das 4-wertige, in dem Sechsring liegende Pt mit diesem zusammen das eine Ion, während die 4 direkt mit Pt verbundenen, aber nicht im Ring stehenden Cl ebenfalls dissoziierbar sind. Analog wird durch III. ausgedrückt, daß in $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ 3 Cl ionisierbar sind; IV. zeigt ein entsprechendes Bild des Kaliumchloroplatinats. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 122. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1006 bis 1010. Juni.) FRANZ.

Digitized by Google

M. Vèzes, *Über die Darstellung der Alkalichloroiridite.* Vf. weist darauf hin, daß die kürzlich (S. 291) von DELÉPINE angegebene Darstellungsweise der Alkalichloroiridite durch Reduktion der Chloroiridate keineswegs neu ist u. beim Kaliumchloroplatinit bereits vor 10 Jahren, beim Chloroiridit vor 7 Jahren angewandt worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1392—93. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Guertler, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. Erwiderung an Herrn E. Rudolfi.* (Cf. Physikal. Ztschr. **9**. 198; C. **1908**. I. 1573.) Der Vf. hat sich mit den Theorien von LIEBENOW mehrfach auseinandergesetzt u. hat die Ausnahmen von MATTHIESSENS Gesetz berücksichtigt. Alle Angriffe von RUDOLFI werden zurückgewiesen. (Physikal. Ztschr. **9**. 404—405. 15/6. [April] Berlin. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole.* Vff. haben eine große Anzahl von Metalloxyden hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Dämpfe primärer Alkohole bei Tempp. unterhalb 400°, in der Regel sogar unterhalb 350°, studiert u. dabei das Oxyd in einer 5 mm hohen Schicht in einem Porzellanschiffchen von 140 mm Länge u. 9 mm Breite in der Mitte einer horizontalen Glasröhre erhitzt. Die Zuleitung der Alkohole erfolgte mit Hilfe einer Capillarröhre; beim Äthylalkohol betrug der Zufluß 17 g pro Stunde. Die untersuchten *Oxyde* ließen sich in 4 Gruppen zerlegen. — 1. Eine gewisse Anzahl von Oxyden wird nicht reduziert u. wirkt unterhalb 400° auf die Alkohole nicht merklich zers. ein. Hierhin gehören CaO, SrO, BaO, geglühtes MgO, SiO_2 u. TiO_2. — 2. Viele Oxyde werden durch die Alkoholdämpfe rasch zu den entsprechenden Metallen oder niederen Oxyden reduziert. — 3. Eine große Anzahl von Oxyden wird durch die Alkoholdämpfe unterhalb 400° nicht reduziert, zers. die Alkohole aber katalytisch entweder in Aldehyde oder Äthylen-KW-stoffe oder in ein Gemisch dieser beiden Reaktionsprodd. — 4. Gewisse Oxyde, deren Reduktion nur langsam vor sich geht, spalten, solange sie vorhanden sind, die Alkohole auf katalytischem Wege. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1376—78. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Georges Lemoine, *Zersetzung der Alkohole unter dem katalytischen Einfluß glühender Kohlen.* (Vgl. C. r. d. lAcad. des sciences **144**. 357; C. **1907**. I. 1246.) Verwendet wurde eine zuvor ausgeglühte Bäckerkohle. Die Zers. der Alkohole erfolgte bis auf eine Ausnahme (Isopropylalkohol) vorwiegend durch Abspaltung von H im Sinne der Gleichung $C_2H_5OH = H_2 + CH_3 \cdot CHO$ und nur in geringem Maße durch Abspaltung von W. gemäß der Gleichung $C_2H_5OH = H_2O + CH_2 : CH_2$. — *Methylalkohol* zerfällt bei 440° in Formaldehyd, 1,9% Äthylen-, 21,1% Methan-KW-stoffe u. 53,2% H, *Äthylalkohol* bei 375—385° in Acetaldehyd, 7,3% Äthylen-, 37,4% Methan-KW-stoffe u. 42,3% H, bezw. 39,5% Äthylen-, 23,4% Methan-KW-stoffe und 17,7% H, *n.-Propylalkohol* bei 380° in Aldehyd, 20% Äthylen-, 22,5% Methan-KW-stoffe und 34% H. *Isopropylalkohol* lieferte im Gegensatz hierzu bei 380° nur 5,4% H, dagegen 71,4% Äthylen-KW-stoffe, zum größten Teil aus Trimethylen bestehend, und 17,5% Methan-KW-stoffe. *Isobutylalkohol* wird bei 350° in Butylaldehyd, 8,8% Äthylen-, 44,9% Methan-KW-stoffe u. 26,5% H, *Amylalkohol*, Kp. 132°, bei 430° in Aldehyd, 3% Äthylen-, 43,4% Methan-KW-stoffe u. 44% H zersetzt. — Faulbaumkohle wirkt auf A. bei 435°, Zuckerkohle nach SENDERENS bei 440° in analoger Weise ein; im ersteren Falle entstehen 27,2% Äthylen-, 24,5%

Digitized by Google

Methan-KW-stoffe und 24,1% H, im letzteren Falle 4,8% Äthylen-, 34% Methan-KW-stoffe und 28,5% H. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1360—66. [29/6.*].)
DÜSTERBEHN.

A. R. Colley, *Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum von Äthylalkohol.* Nach der früher ausgearbeiteten Drahtwellenmethode (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. Phys. Teil. 431; **39**. 210; C. **1907**. I. 1303; **1908**. I. 206) hatte Vf. in dem elektrischen Spektrum des *Äthylalkohols* das Auftreten zahlreicher Dispersionsbanden festgestellt, welche den Dispersionsbanden des optischen Spektrums vollkommen entsprechen. Außerdem hatte Vf. die Änderungen des elektrischen Brechungsexponenten des A. durch Zusätze von W. bestimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. Phys. Teil. 121—38. 10/6. [6/1.] Odessa. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

Richard Willstätter und **Erwin W. Mayer**, *Reduktion mit Platin und Wasserstoff. II. Über Dihydrocholesterin.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1475; C. **1908**. I. 2087.) *Cholesterin* wird quantitativ hydriert, wenn man in seine äth. Lsg. bei Ggw. von Platinmohr H einleitet. Die Hydroverb. krystallisiert ähnlich wie Cholesterin, mit Krystallwasser, ist optisch aktiv, aber im entgegengesetzten Sinne wie Cholesterin. Die charakteristischen Farbenrkk. des Cholesterins fehlen ihm. Nach der Geschwindigkeit der Esterbildung sind Dihydrocholesterin und Cholesterin sekundäre Alkohole. Das Dihydrocholesterin ist identisch mit dem β-Cholestanol aus Cholestenon (vgl. DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 884. 1371; C. **1906**. I. 1228. 1649). Das spricht für die Auffassung des α-Cholestanols von WINDAUS als *Cyclocholesterin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2637; C. **1907**. II. 290) und ist eine Bestätigung dafür (DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 260; C. **1908**. I. 811), daß dem Cholesterin und dem Cholestenon dasselbe Ringsystem zugrunde liegt.

Dihydrocholesterin (*Cholestanol*), $C_{27}H_{48}O$; sechseckige, oft parallel aneinander liegende Blättchen (aus A.), dünne Prismen (aus PAe.), derbere Prismen (aus Aceton); krystallisiert aus wasserhaltigem A. mit 1 Mol. H_2O, das im Vakuumexsiccator abgegeben wird, schm. wasserfrei bei 141,5—142° (korr.), (schm. bisweilen, besonders aus Cholestenon dargestellt, bei etwa 125°, erstarrt wieder und schm. von neuem scharf bei 141—142°); wl. in k. A., Holzgeist und PAe., sll. in k. Eg. u. Bzl., sll. in Chlf. u. CS_2, etwas schwerer l. in Ä. als Cholesterin, in Lg. leichter l.; 100 Tle. A. lösen bei 18° 1,60 Tle. Cholestanol u. 2,28 Tle. Cholesterin; $[\alpha]_D^{22}$ in äth. Lsg. $= +28{,}8°$. Chromsäure in Eg. liefert ein Oxydationsprod. vom F. 128—129° des β-Cholestanons, das sich in Chlf.-Lsg. mit Br verbindet. — *Acetylverb.*, $C_{29}H_{50}O_2$; glänzende Prismen (aus Essigester u. Holzgeist), F. 110½—111° (korr.), zeigt beim Erstarren nicht die Farberscheinungen des Cholesterylacetats; ll. in h. A., swl. in k. Methylalkohol, ll. in Essigester und Lg., sll. in Chlf.; verbindet sich nicht mit Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2199—2203. 27/6. [13/6.] Chem. Lab. des schweiz. Polytechn. Zürich.)
BLOCH.

R. Fanto und **M. J. Stritar**, *Zur Theorie des Verseifungsprozesses.* IV. Mitteilung. Nachdem die Vff. das Auftreten von Zwischenprodd. bei der Umesterung im homogenen System gezeigt haben (Monatshefte f. Chemie **28**. 383; C. **1907**. II. 526), versuchten sie nun, diese Zwischenprodd. zu isolieren oder wenigstens in einem Anteil anzureichern. Durch orientierende Verss. mit Preßtalg, Rinderfett und schließlich Tripalmitin wurden die Bedingungen ermittelt, deren Einhaltung eine günstige Ausbeute an glycerinreichen Zwischenprodd. versprach. Man verfährt z. B. nach folgender Vorschrift: Man vermischt 50 g *Tripalmitin* in 50 ccm Bzl. bei 37—40° mit 25 ccm nahezu absol. alkoh. ½-n. Lauge, kühlt die von der Seife befreite Bzl.-Lsg. zur Abscheidung der Wassertröpfchen ab, erwärmt wieder zur

Digitized by Google

Lsg. des abgeschiedenen Krystallbreies, gießt vom W. ab und läßt über Nacht stehen; dann saugt man das Abgeschiedene ab und wäscht mit PAe. Durch Lösen des Prod. (15 g) in Bzl. bei Zimmertemp. und Fällen mit PAe. erhält man 10 g eines schwach gelblichen Prod. vom F. 64—68° (A), aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Wiederholung des Verf. 4 g einer weißen, krystallisierten Substanz vom F. 61—62° (B). Prod. A gibt bei 5-maliger Extraktion mit je 100 ccm PAe. bei 30° 5 g Rückstand (I.) vom F. 65—69°, der beim Umkrystallisieren aus Bzl. konstant bleibt. I. enthält wegen seines den des Dipalmitins bedeutend übersteigenden Glyceringehaltes (20,2%) jedenfalls nicht wenig *Monopalmitin*, daneben Di- oder Tripalmitin oder auch ein Gemenge beider. — Zu Verss. über Umesterung im heterogenen System diente reines *Olivenöl*.

Die Ergebnisse der nunmehr abgeschlossenen Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Verseifung von Fetten durch wss. Kalilauge (inhomogenes System) erfolgt praktisch direkt. Die Umwandlung von Fetten in die Äthylester unter dem Einfluß von alkoh. Kali (Umesterung, Alkoholyse) erfolgt im homogenen System durchaus stufenweise. Die Umesterung verläuft auch im anscheinend heterogenen System praktisch stufenweise, doch bedeutend weniger ausgeprägt als im homogenen; ein rein inhomogenes System, aus den bei der Umesterung in Betracht kommenden Bestandteilen zusammengesetzt, ist wegen der durch die Ester vermittelten teilweisen Mischbarkeit der Bestandteile nicht zu erzielen. Mit steigendem Wassergehalt der verwendeten alkoh. Lauge sinkt die Umesterung, und nähert sich das System mehr und mehr dem rein inhomogenen, der Reaktionsverlauf dem direkten. (Monatshefte f. Chemie **39**. 299—316. 21/4. [6/2.*] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) HÖHN.

R. Ehrenfeld, *Über Molybdänverbindungen des Lecithins*. Durch Fällen alkoh. Lecithinlsgg. (3 g Lecithin in 200 ccm absol. A.) mittels salpetersaurer-alkoholischer Ammoniummolybdatlsgg. in der Kälte entstehen die beiden Verbb. $10MoO_3$ 3 Mol. Lecithin und $2MoO_3$ 1 Mol. Lecithin. Im ersten Falle ist das Ammoniummolybdat im Überschuß (zu der Lecithinlsg. wurden 160, bezw. 80 ccm der Ammoniummolybdatlsg., bereitet durch Lsg. von 375 g Ammoniummolybdat in $2^1/_2$ l W. und Eingießen dieser Lsg. in 2,5 l HNO_3 von 1,2 D. hinzugefügt) im letzteren das Lecithin (nur 17 ccm Ammoniumbolybdatlsg.). — Durch Fällen alkoh. Lecithinlsgg. mittels wss. Ammoniummolybdatlsg. in der Kälte, wobei das Lecithin stets im großen Überschuß vorhanden sein muß, entsteht die Verb. $5[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$ 1 Mol. Lecithin. Für die quantitative Abscheidung des Lecithins kommen bloß die ersten beiden Verbb. in Betracht, sie sind hierzu jedoch wegen ihrer Löslichkeit in wss. Alkohol ungeeignet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 89—94. 11/6. [26/4.] Brünn. K. K. techn. Hochschule.) RONA.

A. Gutmann, *Über die Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch reduzierende Salze in alkalischer Lösung*. Das Verhalten der alkylthioschwefelsauren Salze gegen reduzierende Verbb. (vgl. S. 132) hat der Vf. mit dem Persäurecharakter der Thioschwefelsäure zu erklären versucht. Auch die *Salpetersäureester* verhalten sich gegen alkal. Reduktionsmittel im großen u. ganzen ähnlich den thioschwefelsauren Salzen, was für den *Persäurecharakter der Salpetersäure* (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2818; BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 519; C. **1900**. II. 891; KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2752; KLASON, CARLSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4183; C. **1906**. II. 1481; **1907**. II. 2033) spricht.

Der Verlauf der Einw. von *Äthylnitrat* und *Isoamylnitrat* in A. auf alkal. *Natriumarsenitlösung* erfolgt nach den Gleichungen:

Digitized by Google

$$NO_2 \cdot OC_2H_5 + NaOH = NO_2 \cdot Na + C_2H_5 \cdot OOH,$$
$$C_2H_5 \cdot OOH + As(ONa)_3 = C_2H_5 \cdot OH + AsO(ONa)_3, \text{ bezw.}$$
$$NO_2 \cdot OC_5H_{11} + As(ONa)_3 + NaOH = NO_2Na + AsO(ONa)_3 + C_5H_{11} \cdot OH$$

und ist ein neuer Beweis der Annahme KLASONS, daß sich beim Verseifen von Salpetersäureestern mit Laugen intermediär Äthylhydroperoxyd bildet.

Bei der *Einw. von Kaliumsulfhydrat*, resp. *Kaliumcyanid und Kaliumsulfid auf Äthylnitrat* ist als Zwischenprod. das dem Thioäthylhydroperoxyd, $C_2H_5 \cdot SOH$ (S. 32), isomere *Äthylhydropersulfid*, $C_2H_5 \cdot OSH$, oder dessen Verseifungsprod. *Kaliumhydropersulfid*, $K \cdot OSH$, anzunehmen:

$$NO_2 \cdot OC_2H_5 + KSH = NO_2K + C_2H_5 \cdot OSH,$$
$$C_2H_5 \cdot OSH + KOH = C_2H_5OH + KOSH.$$

Äthylhydropersulfid, welches wegen seines Persulfidcharakters gelb sein dürfte, gibt mit Kaliumcyanid unter Entfärbung und Verlust von S Alkohol und Kaliumrhodanat:

$$C_2H_5 \cdot OSH + KCN = C_2H_5OH + KCNS,$$
$$K \cdot OSH + KCN = KOH + KCNS.$$

Die Äthylhydropersulfid haltende Lsg. wird mit wenig W. tiefgelb u. scheidet mit viel W. oder verd. HCl milchweißen Schwefel ab, und es tritt ein Geruch nach Xanthogensäureestern auf. — In gleicher Weise erfolgt die Rk. mit Isoamylnitrat.

Die Rk. mit K_2S und KCN (B. von Rhodanid) geht nur in Ggw. von Estern der Salpetersäure vor sich und kann zum *Nachweis von Äthylnitrat in Äthylnitrit* dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2052—56. 27/6. [16/6.].) BLOCH.

Th. Zerewitinow, *Eine krystallinische Verbindung des Magnesiumjodmethyls mit Amyläther*. Die bei der GRIGNARDschen Rk. in Ä. auftretenden Doppelverbb. (Monoätherate) $R \cdot MgJ \cdot (C_2H_5)_2O$ hinterbleiben nach Abdunsten des Ä. in nichtkrystallinischem Zustande. Bei Verwendung von Amyläther hat Vf. eine krystallinische Verb. erhalten. Zur Darst. läßt man Mg, CH_3J u. wenig Jod in trockenem Amyläther reagieren und erhitzt 1—2 Stdn. unter Rückfluß. Bewahrt man die Rk.-Masse dann einige Tage im geschlossenen Gefäß auf, so scheiden sich große, durchsichtige Krystalle der *Verb.* $CH_3 \cdot MgJ \cdot (C_5H_{11})_2O$ aus. Dieselbe ist an der Luft sehr unbeständig; sie verschwimmt bald und schäumt infolge der Zers. des CH_3MgJ durch die Feuchtigkeit. Zur Analyse wurde durch angesäuertes W. zers. u. in der so erhaltenen Lsg. Mg u. J bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2244—45. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochsch.) JOST.

A. Makowiecki, *Über die Dampfdrucke der wässerigen Acetonlösungen*. Vf. hatte nach der dynamischen Methode von WILL u. BREDIG die Totaldampfdrucke der Gemische von *Aceton mit Wasser* in der Temp. von $30° \pm 0{,}05°$ bestimmt. Gleichzeitig hatte er die Zus. des Dampfes dieser Gemische durch dessen Kondensation mittels fester Kohlensäure u. Best. seines Brechungsexponenten ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden, in welcher X_1 die Zus. der Gemische in Mol.-% Aceton, X_2 die Zus. der Destillate ebenfalls in Mol.-% Aceton, π die Totaldampfdrucke der Gemische in mm Hg, p_a die Partialdrucke des Acetons und p_w die Partialdrucke des W. bedeuten:

X_1	=	100,0	85,0	70,0	50,0	30,0	20,0	15,0	10,0	5,0	0,0
X_2	=	100,0	94,0	92,0	91,0	89,8	88,3	86,8	84,1	76,2	0,0
π	=	284,5	270,5	256,0	240,2	220,6	202,0	184,4	157,7	109,2	31,5

Digitized by Google

p_o	=	284,5	254,2	235,6	218,6	198,1	178,3	160,0	132,6	83,2	0,0
p_w	=	0,0	16,2	20,4	21,6	22,5	23,6	24,4	25,1	26,0	31,5.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 216—27. 10/6. Petersburg. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

William J. Hale und **Charles A. Robertson**, *Über die Kondensation von Nitromalonaldehyd mit Acetonylaceton. 1. Mitteilung.* HILL u. dessen Mitarbeiter (Amer. Chem. Journ. **22**. 89; **24**. 1; C. **99**. II. 609; **1900**. II. 560) haben gezeigt, daß sich *Nitromalonaldehyd* mit Aceton und dessen Derivaten unter B. von Benzolderivaten kondensiert. Vff. haben diese Unterss. auf Diketone, und zwar zunächst auf *Acetonylaceton* ausgedehnt. Nach den Ergebnissen der früheren Unterss. ist anzunehmen, daß durch Kondensation des Diketons mit 1 Mol. Nitromalonaldehyd ein Derivat des Benzylmethylketons und durch Kondensation mit 2 Mol. ein Dinitrodioxydiphenyl entstehen müsse. Daß die B. eines Diphenylderivats an sich keine Schwierigkeiten bereitet, ergibt sich aus den Verss. von HILL u. HALE (Amer. Chem. Journ. **33**. 1; C. **1905**. I. 508) über die Kondensation von Benzylmethylketon mit Nitromalonaldehyd. Leitet man in ein Gemisch aus 2 Mol. Nitromalonaldehyd und 1 Mol. Acetonylaceton, das etwas NaOH als Kondensationsmittel enthält, CO_2 ein, so scheidet sich in geringer Menge *2-Acetonyl-4-nitrophenol* als gelber Nd. aus. Die Kondensation bleibt demnach wenigstens zum Teil im Mittelstadium stehen. Aus der Mutterlauge fällt beim Ansäuern mit HCl in größeren Mengen ein hellgelber Körper aus, der **nicht** das erwartete Dinitrodioxydiphenyl, sondern eine Verb. von vollkommen abweichender Konstitution darstellt, die später beschrieben werden soll. Weitere Verss. zeigten, daß das zweite Mol. Nitromalonaldehyd überhaupt nicht in Rk. tritt, u. daß dieselben Mengen von Acetonylnitrophenol und hellgelbem Prod. aus äquimolekularen Mengen Aldehyd und Diketon entstehen. Die vollkommene Abwesenheit eines Diphenylderivats im Reaktionsgemisch zeigt den stark hemmenden Einfluß, den die substituierenden Gruppen des Acetonylnitrophenols auf die weitere Kondensation zwischen Aldehyd und Keton ausüben.

Durch Einw. von Alkyljodiden auf das Na-Salz des Acetonylnitrophenols wurden Monoalkyläther erhalten. Es ergibt sich daraus die Ggw. von nur einer OH-Gruppe. Die Ggw. einer freien CO-Gruppe in der Acetonylseitenkette folgt aus der leichten B. eines Oxims. Bei der Oxydation des Methyläthers mit Chromsäure entsteht der *Methyläther der 5-Nitrosalicylsäure*, ein Beweis, daß die Verb. die angenommene Konstitution besitzt. Beim Nitrieren wird leicht *2-Acetonyl-4,6-dinitrophenol* gebildet, dessen Eigenschaften denen des Mononitroderivats sehr ähnlich sind. Unter geeigneten Bedingungen (bei Ggw. von viel überschüssigem Alkali) gelingt es auch, die Acetonylgruppe des Acetonylnitrophenols mit Nitromalonaldehyd zur Rk. zu bringen und zum *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyl* zu gelangen.

Experimentelles. *2-Acetonyl-4-nitrophenol*, $C_9H_9O_4N$ = $(CH_3COCH_2)C_6H_3(NO_2)(OH)$. B. 8 g Natriumnitromalonaldehyd löst man in 100 ccm W., fügt 6,8 g Acetonylaceton u. 0,2 g NaOH hinzu, verd. nach 48-stdg. Stehen auf das doppelte Volumen und leitet in raschem Strome CO_2 bis zur völligen Sättigung ein. Ausbeute 17% der Theorie. Farblose Prismen (aus Eg.), F. 188,5° (korr.), ll. in Aceton, l. in CS_2, h. A., h. Chlf., wl. in Bzl., CCl_4, sd. W., unl. in Ä., Lg., k. W. Na-Salz, $C_9H_8O_4NNa \cdot 2H_2O$, hellgelbe, hexagonale Plättchen. Das (bei 125°) entwässerte Salz ist dunkelrot gefärbt. Bei Einw. von CH_3J auf das Na-Salz in alkoh. Lsg. entsteht *2-Acetonyl-4-nitrophenolmethyläther*, $C_{10}H_{11}O_4N$, F. 60° (korr.) (aus Ä. + Lg.), ll. in Bzl., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4, A., zl. in h. Lg., unl. in W. — *2-Acetonyl-4-nitrophenoläthyläther*, $C_{11}H_{13}O_4N$, farblose Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 70,5° (korr.). Gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Methyläther. — *5-Nitrosalicylsäure-*

Digitized by Google

methyläther (F. 148—149°) erhält man, wenn man 2 g 2-Acetonyl-4-nitrophenolmethyläther 5—10 Minuten lang mit 4%iger $KMnO_4$-Lsg. (etwas mehr als 3 Mol.) kocht, überschüssiges $KMnO_4$ durch einige Tropfen A. zers. u. das Filtrat mit HCl fällt. — *Oxim des 2-Acetonyl-4-nitrophenoläthyläthers*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $(CH_3C:NOH\ CH_2)C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)$. B. Eine konz., wss. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid, neutralisiert mit K_2CO_3-Lsg., versetzt man mit einer alkoh. Lsg. von Acetonylnitrophenoläthyläther. Farblose Nadeln (aus A.), F. 146° (korr.), sll. in Aceton, Essigester, Chlf., l. in h. Bzl., Ä., fast unl. in Lg., W. — *2-Acetonyl-4,6-dinitrophenol*, $C_9H_8O_6N_2$ = $(CH_3COCH_2)C_6H_2(NO_2)_2(OH)$. B. Eine Lsg. von 2 g Acetonylnitrophenol in 40 g Eg. versetzt man mit 4 g HNO_3 (D. 1,40), erwärmt einige Minuten lang gelinde, kühlt die klare Fl. schnell ab und verd. mit dem gleichen Volumen W. Stark glänzende Blättchen (aus Bzl. + Lg.), F. 121° (korr.), ll. in h. Bzl., h. A., Chlf., Aceton, Essigester, sl. in Ä., CS_2, wl. in Lg. Analog wie der Äthyläther der Mononitroverb. entsteht *2-Acetonyl-4,6-dinitrophenoläthyläther*, $C_{11}H_{12}O_6N_2$, kleine, farblose Prismen (aus Lg.), F. 118,5° (korr.), ll. in Aceton, Essigester, sl. in Chlf., Bzl., Ä., unl. in k. Lg., W. — *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyl*, $C_{12}H_8N_2O_6$ = $(HO)(NO_2)C_6H_2C_6H_2(NO_2)(OH)$. B. Eine Lsg. von 2 g Acetonylnitrophenol, 1,7 g Natriumnitromalonaldehyd (etwas mehr als die äquimolekulare Menge) u. 2 g NaOH (5 Mol.) in 40 ccm W. läßt man 2—3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, verd. mit 2—300 ccm W. und leitet CO_2 ein, um unverändertes Acetylnitrophenol, das meist nicht mehr vorhanden ist, zu fällen. Aus der klaren roten Lsg. wird das Dinitrodioxyphenyl durch HCl als weißer, flockiger Nd. gefällt. Ausbeute 75% der Theorie. Farblose Nädelchen (aus Aceton + Lg.), F. 301° (korr.), ll. in A., Essigester, h. Aceton, Eg., wl. in Ä., Chlf., h. W., unl. in Bzl., Lg., CS_2. Bei der Reduktion mit Sn und konz. HCl in verd., alkoh. Lsg. geht es in *3,3'-Diamino-6,6'-dioxydiphenyl*, $(HO)(NH_2)C_6H_2 \cdot C_6H_2(NH_2)(OH)$, über. Wl. in h. A., unl. in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, Hydrochlorid, lange, farblose Prismen. Löst man 2,2 g (1 Mol.) der Diaminoverb. in der 10-fachen Menge verd. H_2SO_4 (1 : 3 W.), fügt eine Lsg. von 3,6 g Natriumdichromat (1¼ Mol.) in 16 ccm W. und erwärmt gelinde, so scheidet sich fast augenblicklich *Dichinon*, $C_{12}H_6O_4$ = $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_2O_2$, aus. Ausbeute ca. 60% der Theorie. Hellcitronengelbe Prismen (aus Eg.), F. 192° (korr.) (BARTH und SCHREDER, Monatshefte f. Chemie 5. 603, geben F. 186—187°, unkorr., an). Sll. in Aceton, l. in Bzl., Chlf., A., wl. in Ä., h. W., unl. in Lg. Leitet man in eine wss. Suspension von 2 g des Dichinons SO_2 bis zur Sättigung ein u. läßt in verschlossener Flasche einige Stdn. lang stehen, so wird das Dichinon zum *Dihydrochinon*, $(HO)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, reduziert, das aus der klaren Lsg. durch Ä. extrahiert werden kann. Farblose Prismen (aus SO_2-haltigem W.), F. 237—238° (unkorr.) unter Zers., ll. in A., Aceton, Essigester, l. in Ä., h. W., wl. in Chlf., Bzl., unl. in Lg. Schmeckt süß, wird in wss. Lsg. durch $FeCl_3$ rot gefärbt u. ist in jeder Beziehung mit dem von BARTH und SCHREDER (l. c.) auf anderem Wege dargestellten Dihydrochinon identisch. — Löst man eine kleine Menge Dinitrodioxydiphenyl in überschüssiges NaOH enthaltendem W., fügt etwas Dimethylsulfat hinzu und schüttelt unter Erwärmen gut um, so scheidet sich nach einigen Minuten *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenylmethyläther*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$ = $(CH_3O)(NO_2)C_6H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OCH_3)$, aus. Das Rohprod. digeriert man zur Entfernung von unverändertem Diphenol einige Zeit mit Sodalsg. u. krystallisiert dann aus Aceton + Lg. Kleine Nadeln, F. 264°, korr., ll. in w. Aceton, Chlf., A., Essigester, l. in Bzl., unl. in Lg., W. — *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenyldiäthyläther*, $C_{16}H_{16}O_6N_2$ = $(C_2H_5O)(NO_2)C_6H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)$, entsteht, wenn man das freie Diphenol in das Na-Salz überführt u. das getrocknete Salz in A. mit C_2H_5J mehrere Stdn. lang unter Rückfluß kocht. Die klare Fl. wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Ä. extrahiert. Krusten von Nadeln (aus Aceton oder Essigester), F. 271° (korr.), sl. in w. Aceton,

Digitized by Google

A., Chlf., Essigester, wl. in Ä., h. Bzl., unl. in Lg. — *3,3'-Dinitro-6,6'-dioxydiphenylmonoäthyläther*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$ = $(HO)(NO_2)C_6H_3 \cdot C_6H_2(N_2O)(OC_2H_5)$, entsteht durch Kondensation von Acetonylnitrophenoläthyläther mit Nitromalonaldehyd, wenn man eine alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen der Komponenten, mit etwas NaOH versetzt, 2—3 Tage lang stehen läßt. Aus der entstandenen roten Lsg. extrahiert man unveränderten Acetonylnitrophenoläther mit Ä. und säuert mit HCl an. Ausbeute 75% der Theorie. Farblose, seidenglänzende Nadeln (aus Aceton), F. 224° (korr.), ll. in w. Aceton, A., Essigester, l. in w. Chlf., Bzl., unl. in Lg., W. Die Ggw. der Äthoxygruppe im Benzolring verlangsamt die weitere Kondensation der Acetonylgruppe in weit geringerem Grade, als die Ggw. der freien OH-Gruppe in der gleichen Stellung. (Amer. Chem. Journ. **39**. 680—96. Juni 1908. [1/11. 1907.] Ann. Arbor, Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

E. E. Blaise und **I. Herman**, *Über die α,α-dialkylierten β-Ketonalkohole, Umlagerung durch Wasserabspaltung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 700; C. **1908**. I. 1765.) Wird *Oxypivalyläthylketon* mit P_2O_5 behandelt, so entsteht unter Verlust von W. nicht das Methovinylisopropylketon, sondern das *Triglyläthylketon*, Kp_{15} 52°, im Sinne des Schemas:

$$CH_3OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow {=}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5.$$

p-Nitrophenylhydrason, F. 134°, *Semicarbason*, F. 161—162°. Dieses Triglyläthylketon ließ sich ebenfalls durch den folgenden Reaktionscyclus:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COCl +$$
$$JZnC_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow$$
$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5,$$

oder auch durch Einw. von Triglylchlorid auf C_2H_5ZnJ darstellen. — Die B. von Methovinylisopropylketon aus dem Oxypivalyläthylketon unter dem Einfluß von Alkali kann daher nur durch eine Umlagerung und eine darauffolgende Wasserabspaltung in der l. c. angegebenen Weise, nicht aber durch den umgekehrten Prozeß erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1326—28. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred Einhorn, *Über die N-Methylolverbindungen der Säureamide.* (Zweite Abhandlung.) Mitbearbeitet von **Richard Feibelmann, Max Göttler, Alexander Hamburger** u. **Eduard Spröngerts**. (Forts. von LIEBIGs Ann. **343**. 207; C. **1906**. I. 922.) Vf. zeigt durch die Darst. neuer N-Methylolverbb. von Säureamiden, daß die Rk. eine ganz allgemeine ist. Das *Methylolpropionamid*, $C_2H_5 \cdot CONHCH_2OH$, geht mit Alkalien in *Methylolmethylenbispropionamid* (I.), mit Säuren in *Methylenbispropionamid* (II.) und bei der Oxydation in *Formylpropionamid* (*Propionylaminoformaldehyd*), $C_2H_5 \cdot CONHCHO$, über. Aus Äthylamiden ließ sich keine Methylolverbindung herstellen. Ferner wurden die Methylolverbindungen des Urethans und der Harnstoffe eingehend untersucht. — *Methylolurethan*, $C_2H_5OCONHCH_2OH$, gibt mit Alkalien *Methylolmethylendiurethan* (III.), mit SS. *Methylendiurethan*, $CH_2(NH \cdot COOC_2H_5)_2$. Die symmetrischen Dimethylharnstoffe bilden im Gegensatz zu den einfachen Monoalkylamiden einbasischer SS. leicht Methylolverbb., in saurer Lsg. Methylenbisverbb. Aus dem Triäthylharnstoff konnte dagegen keine Methylolverb. erhalten werden.

Auch mit Formaldehyd u. sekundären Basen liefert der Harnstoff Kondensationsprodd., von denen namentlich die Piperidinverb. starke Giftwirkung zeigte. Die Oxysäureamide liefern ebenfalls glatt Methylolverbb. und Kondensationsprodd. mit

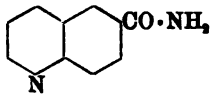
Digitized by Google

Formaldehyd u. sekundären Basen. — *p-Chinolincarbonsäureamid* reagierte normal, *Camphocarbonsäureamid* liefert dagegen eine feste krystallisierte Dimethylolverb.

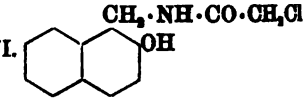
I. $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH > CH_2$; $C_2H_5 \cdot CO \cdot N$; CH_2OH

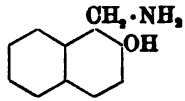
II. $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH > CH_2$; $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH$

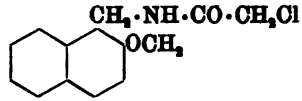
III. $C_2H_5 \cdot OCO \cdot NH > CH_2$; $C_2H_5 \cdot OCO \cdot N$; CH_2OH

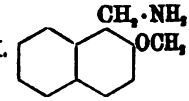
IV. 

V. $C_5H_{14} < CH \cdot CO \cdot NH_2$; CO

VI. 

VII. 

VII. 

X. 

Experimenteller Teil. Über die N-Methylolverbindungen einiger aliphatischer Säureamide und Harnstoffe. (Mitbearbeitet von **Alexander Hamburger**.) *N-Methylolpropionamid*, $C_4H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Eine Lsg. von 2 g $Ba(OH)_2$ in 21,98 ccm Formaldehyd von 37,4% wird mit 20 g Propionamid 3 Min. gelinde erwärmt. Dann wird das Barium mit CO_2 gefällt und die filtrierte Fl. im Vakuum eingedampft. Farblose Prismen aus Essigester. F. 64°. Hygroskopisch; ll. in W., A., unl. in Ä., PAe., Bzl. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. — *N-Methylolmethylenbispropionamid*, $C_9H_{16}O_4N_2$ (I.). Aus 2 g Methylolpropionamid und 0,5 g K_2CO_3 in W. beim Erwärmen. Rhomben aus Ä. F. 76 bis 77°. Spaltet erst nach längerem Kochen Formaldehyd ab; l. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Methylenbispropionamid*, $C_7H_{14}O_2N_2$ (II.). In eine Lsg. von Methylolpropionamid wird die äquivalente Menge Propionamid eingetragen, schwach salzsauer gemacht und auf 40—50° erwärmt. Entsteht auch aus dem Methylolpropionamid ohne Zusatz von Propionamid aber direkt aus letzterem und Formaldehyd in saurer Lsg. Nadeln aus A. oder Essigester. F. 201°; unl. in W., Chlf., Bzl. Wird beim Kochen mit Bichromat und H_2SO_4 nicht verändert. — *N-Formylpropionamid* (*Propionylaminoformaldehyd*), $C_4H_7O_2N$ = $C_2H_5 \cdot CONHCHO$. Aus Methylolpropionamid in W. beim Schütteln mit Bzl. und schwefelsaurer Natriumdichromatlösung. Prismatische Nadeln aus Bzl. F. 65°; ll. in W., A., Ä. — *N-Methylolisobutyramid*, $C_5H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 0,3 g $Ba(OH)_2$, 3,7 ccm Formaldehyd und 4 g Isobutyramid. Nadeln aus Essigester + PAe. F. 77°; ll. in W., A., Ä.

Diäthylacetamid. Aus 45 g Diäthylmalonsäure und 27,5 g PCl_5 wird bei 190° das Diäthylacetylchlorid dargestellt und dieses in äth. Lsg. mit feuchtem äth. NH_3 umgesetzt. Die Methylolverb. ist schon früher (l. c.) beschrieben worden. — *Methylenbisdiäthylacetamid*, $C_{13}H_{26}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylacetamid und dessen Methylolverb. (je 1 g) in W. beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure. Nädelchen aus A. oder Essigester. F. 235°. — *Diäthylglycylamid.* Aus Diäthylamin und Chloracetamid. Prismatische Nadeln aus Essigester. F. 77°; sll. in W. — *Diäthylacetyldiäthylglycylmethylendiamin*, $C_{13}H_{27}O_2N_3$ = $(C_2H_5)_2NCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. Aus 7,8 g Diäthylglycylamid in 60 g kons. H_2SO_4 mit 8,8 g Methyloldiäthylacetamid unter Eiskühlung. Prismatische Blättchen aus PAe. F. 78—79°; wl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln und in SS. Aus den Lsgg. in verd. SS. fällt beim Erwärmen die freie Base aus. — *N-Methylolidipropylacetamid*, $C_9H_{19}O_2N$ = $(C_3H_7)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 3 g Dipropylacetamid, 1 g $Ba(OH)_2$ u. 15 ccm Formaldehyd. Nädelchen aus Bzl. F. 117°; unl. in W. — *Isovaleräthylamid*, $C_7H_{15}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Aus 4,5 g Äthylamin in 20 ccm W. und 5 g Isovalerylchlorid

Digitized by Google

in 20 ccm Ä. mit 2,3 g NaOH in 30 ccm W. beim Schütteln unter starker Kühlung. F. ca. 20—30°. $Kp._{20}$ 121°. Liefert keine Methylolverb.

Methylolurethan, $C_4H_9O_3N$ = $HOCH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Äthylurethan, 0,3 g $Ba(OH)_2$ und 2,7 ccm Formaldehyd. Rhombische Prismen aus Ä. + PAe. F. 53°; l. in A., Ä. Die Lsg. liefert beim Ansäuern allmählich Methylendiurethan, mit Alkali dessen Methylolverb. — *N-Methylolmethylendiurethan*, $C_9H_{16}O_5N_2$ = $C_2H_5OCO \cdot N(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Äthylurethan, 0,9 g K_2CO_3 u. 9 ccm Formaldehyd. Prismen aus Bzl. + PAe. F. 68—69°; ll. in W., A., Ä. — *N-Monomethylolharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Zu Rosetten vereinigte Prismen aus A. F. 111°. — *N-Dimethylolharnstoff*, $CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Prismen oder Blättchen. F. 128° nach vorherigem Sintern. Erstarrt bei 137—138° wieder zu einem amorphen, weißen Körper, der sich bei ca. 260° zers. Beide Methylolharnstoffe liefern in verd. Salzsäure amorphe, anscheinend nicht einheitliche Ndd. Mit konz. Salzsäure liefert Dimethylolharnstoff ein unbeständiges Chlorhydrat (rhombische Prismen), aus dem eine *Base* $C_{18}H_{36}O_{12}N_{12}$ (?) in prismatischen Nädelchen erhalten wurde. Schm. nicht bis 250°. Mit verd. Salzsäure liefert die Base ein anderes Chlorhydrat, das sich aus W. umkrystallisieren läßt.

Aus Monoäthylharnstoff konnte die einfache Methylolverb. nicht erhalten werden, dagegen entsteht *N-Methylolmethylenbismonoäthylharnstoff*, $C_8H_{18}O_3N_4$ = $C_2H_5N \cdot CO \cdot N(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_2H_5$. Aus 4 g Monoäthylharnstoff, 0,1 g $Ba(OH)_2$ und 5,4 ccm Formaldehyd. Nadeln aus absol. A. F. 168—170° unter Zers., ll. in W., swl. in A. — *Methylenbismonoäthylharnstoff*, $C_7H_{16}O_2N_4$ = $C_2H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NHC_2H_5$. Aus 2 g Monoäthylharnstoff und 0,9 ccm Formaldehyd mit einem Tropfen konz. Salzsäure. Nadeln aus A. F. 204°; unl. in Ä., Bzl., l. in A., swl. in W. — Pikrat. Rotgelbe Nädelchen aus Essigester + Ä. F. 115—116°. — *N-Methylol-α,α-dimethylharnstoff*, $C_4H_{10}O_2N_2$ = $CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Aus 10 g α,α-Dimethylharnstoff, 0,5 g $Ba(OH)_2$ und 9,1 ccm Formaldehyd. Täfelchen aus A. Nadeln aus Essigester. F. 110°. — *Methylenbis-α,α-dimethylharnstoff*, $C_7H_{16}O_2N_4$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Aus 2 g α,α-Dimethylharnstoff u. 0,9 ccm Formaldehyd mit 1 ccm verd. HCl. Rhombische Prismen aus Essigester und Chlf. F. 183,5—184°; all. in Chlf., ll. in A. und W., unl. in Ä. und Bzl. — *N-Methylol-α,β-dimethylharnstoff*, $C_4H_{10}O_2N_2$ = $CH_2OH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Aus 0,05 g $Ba(OH)_2$, 0,9 ccm Formaldehyd und 2 g s-Dimethylharnstoff. Prismen aus Essigester. F. 92—93°. Hygroskopisch; ll. in W. und A., l. in Chlf., unl. in Ä. und Bzl. — *Methylenbis-α,β-dimethylharnstoff*, $C_7H_{16}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Aus 2 g s-Dimethylharnstoff, 0,9 ccm Formaldehyd und 2 Tropfen verd. Salzsäure. Prismen aus Chlf. + Essigester. F. 149—151°. — *Triäthylharnstoff*. Aus 7,7 g Diäthylcarbaminsäurechlorid in 30 ccm Ä. und 5,2 g Äthylamin in 30 ccm Ä. unter Kühlung. Derbe Prismen aus PAe. F. 65°. Läßt sich nicht mit Formaldehyd kondensieren.

Kondensationsprodukte aus Harnstoff, Formaldehyd und sekundären Basen. (Mitbearbeitet von **Eduard Spröngerts.**) *α,β-Tetraäthyldiaminodimethylharnstoff*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 5 g Harnstoff in h. W. mit 12,2 g Diäthylamin und 14 g Formaldehyd beim Kochen. Hellgelbes Öl. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. — Dipikrat, $C_{28}H_{32}O_{15}N_{10}$. Krystalle aus Aceton. F. 145—147°. — *α,β-Dipiperidyldimethylharnstoff*, $C_{13}H_{26}ON_4$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 5 g Harnstoff, 14,2 g Piperidin u. 14 g Formaldehyd wie vorher. Nadeln aus Essigester. F. 136°; l. in W., A., Bzl., Chlf., swl. in Ä.

Über die N-Methylolverbindungen der Amide einiger Alkoholsäuren. (Mitbearbeitet von **Richard Feibelmann.**) *N-Methylollactamid*, $C_4H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 8 ccm Formaldehyd, $Ba(OH)_2$ u. 10 g Lact-

Digitized by Google

amid. Farblose Pyramiden aus absol. A. F. 82—84°; ll. in A., unl. in Ä. — *Dibenzoylmethylollactamid*, $C_{18}H_{17}O_5N$ = $CH_3 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OCO \cdot C_6H_5$. Aus 1 g Methylollactamid in 5 g Pyridin mit 2,4 g Benzoylchlorid unter Kühlung. Nadeln aus A. F. 124°. — *Benzoyllactamid*, $C_{10}H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Lactamid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus A. F. 115°. — *i-Valeryllactamid*, $C_8H_{15}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(OCO \cdot C_4H_9) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 33 g i-Valerylchlorid u. 25 g Lactamid in 125 g Pyridin unter Kühlung. Farbloses Öl. Kp. im Vakuum 157—158°; l. in ca. 52 Tln. W. — *N-Dimethyloltartramid*, $C_6H_{12}O_6N_2$ = $CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 32 ccm Formaldehyd, 1 g $Ba(OH)_2$ u. 30 g Tartramid. Krystallwarzen aus W., F. 166°. — *Tetraäthyldiaminodimethyltartramid*, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 1 g Dimethyloltartramid und 0,7 g Diäthylamin und 10 ccm A. beim Kochen. Öl. — Dipikrat, $C_{26}H_{32}O_{18}N_{10}$. Gelbe Nadeln oder Blätter aus Methylalkohol. F. 155°. — *Dibenzoyltartramid*, $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Tartramid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln aus absol. A. Bräunt sich bei 225°. F. 240°. — *N-Trimethylolcitramid*, $C_9H_{17}O_7N_3$ = $(CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 6,4 ccm Formaldehyd, $Ba(OH)_2$ u. 5 g Citramid. Farblose Prismen aus W. F. ca. 149—161° unter Zers.; ll. in W., unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *N-Methylolmandelsäureamid*, $C_9H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 5,4 ccm Formaldehyd, 1 g $Ba(OH)_2$ und 10 g Mandelsäureamid. Farblose Krystalle aus Essigester + A. F. 73—81° unter Zers. — *Dibenzoyl-N-methylolmandelsäureamid*, $C_{23}H_{19}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. Aus 2 g Methylolmandelsäureamid in 12 g Pyridin und 3,6 g Benzoylchlorid unter Kühlung. Rötliche Nadeln aus A. F. 110—115°. — *Mandelsäurediäthylaminomethylamid*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 1 g Mandelsäureamid, 0,5 g Diäthylamin und 0,55 ccm Formaldehyd in A. beim Kochen. Öl. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{20}O_2N_2HCl$. Nadeln aus A. F. 155°. — *Mandelsäurepiperidylmethylamid*, $C_{14}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 1 g Mandelsäureamid, 0,6 g Piperidin u. 0,55 ccm. Formaldehyd in A. beim Kochen. Farblose Nädelchen in Büscheln aus A. F. 133—134°. — $C_{14}H_{20}O_2N_2$, HCl. Nadeln aus verd. A. F. 188°.

Gemeinsam mit **Max Göttler**: *N-Dimethylolbrenzcatechindiacetamid*, $C_{12}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH)_2$. Aus 0,1 g K_2CO_3, 1,7 g Formaldehyd und 1 g Brenzcatechindiacetamid. Kugelige Krystallaggregate. F. 136—137°; all. in A., unl. in Ä. u. Bzl. Das hierzu nötige *Brenzcatechindiacetamid* wurde aus 2,1 g Natrium in A., 5 g Brenzcatechin, 10,5 g Chloracetamid und 5 g NaJ bei 3-stdg. Kochen erhalten. Nadeln aus W. F. 203°. — *N-Dimethololresorcindiacetamid*, $C_{12}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_4(OCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH)_2$. Aus 1 g Resorcindiacetamid, 2 g Formaldehyd und 0,1 g K_2CO_3. Mkr. Nadeln aus W. F. 192° unter Zers.; unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in W. Das *Resorcindiacetamid* wurde aus Resorcin und Monochloracetamid mit Natriumalkoholat und NaJ dargestellt.

Über die Additionsprodukte der Halogenacetamide und deren N-Methylolverbindungen mit Hexamethylentetramin. (Gemeinsam mit **Max Göttler**.) *Hexamethylentetraminchloracetamid*, $C_9H_{16}ON_5Cl$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2Cl \cdot CONH_2$. Aus 2 g Chloracetamid und 3 g Hexamethylentetramin in k. Aceton. Büschelförmig verwachsene Nadeln. F. 160° unter Zers.; all. in W. und ll. in Methylalkohol; swl. in A. — *Hexamethylentetraminbromacetamid*, $C_9H_{16}ON_5Br$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2Br \cdot CONH_2$. Aus je 3 g Bromacetamid und Hexamethylentetramin in A. Weiße Nadeln. F. 170—171° unter Zers.; wl. in Methylalkohol und verd. A., all. in W. — *Hexamethylentetraminjodacetamid*, $C_9H_{16}ON_5J$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2J \cdot CONH_2$. Aus 2 g Jodacetamid und 1,5 g Hexamethylentetramin in A. Blätter. F. 166 bis 167° unter Zers.; unl. in A., ll. in W. — *Hexamethylentetraminmethylolchloracetamid*,

Digitized by Google

$C_9H_{18}O_3N_5Cl$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 3 g Hexamethylentetramin und 2,6 g Methylolchloracetamid in Aceton. Nadeln aus Methylalkohol. F. 152° unter Zers. Sehr hygroskopisch; ll. in Methylalkohol, swl. in A., unl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — *Hexamethylentetraminmethylolbromacetamid*, $C_9H_{18}O_3N_5Br$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus je 2 g Hexamethylentetramin und Methylolbromacetamid in A. Warzenförmig vereinigte Nädelchen aus Methylalkohol. F. 155—158° unter Zers.; sll. in W. — *Hexamethylentetraminmethyloljodacetamid*, $C_9H_{18}O_3N_5J$ = $(CH_2)_6N_4, CH_2J \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 2 g Hexamethylentetramin u. 3 g Methyloljodacetamid. Sternförmig gruppierte Nadeln aus Methylalkohol. F. 150° unter Zers.; ll. in W.

Über die N-Methylolverbindungen der Amide der p-Chinolincarbonsäure u. der Camphocarbonsäure. (Gemeinsam mit **Richard Feibelmann.**) *p-Chinolincarbonsäureamid*, $C_{10}H_8ON_2$ (IV.). Aus 20 g p-Cyanchinolin durch Lösen in 180 g kons. H_2SO_4 unter Kühlung. Gelbliche Blättchen aus A. F. 174°. — *Jodäthylat*, $C_{12}H_{13}ON_2J$. Rot- oder grüngelbe Krystalle aus verd. A. F. 229° unter Zers. — *N-Methylol-p-chinolincarbonsäureamid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$ = $C_9H_6N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 1 ccm Formaldehyd und 2 g p-Chinolincarbonsäureamid mit etwas K_2CO_3. Mkr. Krystalle aus 50%ig. A. F. 179°. — *p-Chinolincarbonäurepiperidylmethylamid*, $C_{16}H_{19}ON_3$ = $C_9H_6N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 15 g p-Chinolincarbonsäureamid, 7,5 g Piperidin u. 7 ccm Formaldehyd beim Kochen (10 Stdn.). Nadeln aus Essigester. F. 98°. — $C_{16}H_{19}ON_3$, HCl. Mkr. Kryställchen aus absol. A. F. 192°; ll. in W.

Camphocarbonsäureamid, $C_{11}H_{17}O_2N$ (V.), wurde (nach **Uhlfelder**) aus Camphocarbonsäureäthylester mit methylalkoh. NH_3 im Rohr bei 140—150° (5 Stdn.) gewonnen. Farblose Blättchen aus Lg. F. 116—117°. — *N-Dimethylolcamphocarbonsäureamid*, $C_{13}H_{21}O_4N$ = $C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot N(CH_2OH)_2$. Aus 8,2 ccm Formaldehyd, 1 g $Ba(OH)_2$ und 10 g Camphocarbonsäureamid. Farblose Nädelchen aus absol. A. F. 152—153°; wl. in Bzl. und Ä. — *N-Dibenzoyldimethylolcamphocarbonsäureamid*, $C_{27}H_{29}O_6N$ = $C_{10}H_{15}O \cdot CO \cdot N(CH_2OCO \cdot C_6H_5)_2$. Aus 1 g Dimethylolcamphocarbonsäureamid in 5 g Pyridin mit 1,2 g Benzoylchlorid. Mkr. Kryställchen aus Methylalkohol. F. 95°. — *Camphocarbonsäurediäthylaminoäthylester*, $C_{16}H_{15}O \cdot COOCH_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus Camphocarbonsäure u. 2,5 Tln. Diäthylaminoäthanol in 10 Tln. Chlf. durch Sättigen mit HCl unter Kühlung und Stehenlassen (1 Woche). Farbloses Öl. — $C_{17}H_{29}O_2N$, HCl. Nadeln aus Aceton. F. 153° unter Zers.; ll. in W. u. A. — *Camphocarbonsäurechloräthylester*, $C_{13}H_{19}O_3Cl$ = $C_{10}H_{15}O \cdot COOCH_2 \cdot CH_2Cl$. Aus 10 g Camphocarbonsäure und 30 g Äthylenchlorhydrin beim Sättigen mit HCl u. Stehenlassen. Dickes Öl. Kp_{15}. 190—191°. Liefert mit sekundären Basen nur geringe Mengen der entsprechenden Ester, dagegen hauptsächlich die Amide. — *Camphocarbonsäurediäthylamid*, $C_{15}H_{25}O_2N$ = $C_{10}H_{15}O \cdot CON(C_2H_5)_2$. Aus 2 g Camphocarbonsäurechloräthylester und 1,3 g Diäthylamin im Rohr bei 110—120°. Farblose Blättchen aus Lg. F. 60—61°. — *Camphocarbonsäurepiperidid*, $C_{16}H_{25}O_2N$ = $C_{10}H_{15}O \cdot CONC_5H_{10}$. Entsteht analog dem Diäthylamid. Farblose Blättchen vom F. 101°.

Über die Einwirkung von Methylolchloracetamid auf β-Naphthol. (Gemeinsam mit **Eduard Spröngerts.**) *β-Oxy-α-naphthochloracetylbenzylamin*, $C_{19}H_{18}O_3NCl$ (VI.). Aus 10 g β-Naphthol in 60 g HCl-gesättigtem Alkohol mit 9 g Methylolchloracetamid beim Stehen (6 Stdn.). Farblose Nädelchen aus Methylalkohol. F. 132°; l. in Ä., Bzl., A., unl. in W. — *β-Oxy-α-naphthobenzylamin* (VII.). Aus vorstehender Chloracetylverb. beim Kochen mit 10%ig., wss., alkoh. HCl. Nadeln aus Aceton + Lg. F. 112—113°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO$, HCl. Blättchen aus W. F. ca. 225° unter Zers.; swl. in W., swl. in A. — *β-Methoxy-α-naphthochloracetylbenzylamin*, $C_{14}H_{14}O_2NCl$ (VIII.). Aus der β-Oxyverb. mit Di-

Digitized by Google

methylsulfat und Alkali. Nädelchen aus A. F. 170°; l. in Methylalkohol und Ä. Entsteht auch aus β-Naphtholmethyläther u. Methylolchloracetamid. — *β-Methoxy-α-naphthobenzylamin* (IX.). Beim Kochen vorstehender Verb. mit alkoh. Salzsäure. Zu Warzen gruppierte Nädelchen. F. ca. 100°; ll. in organ. Lösungsmitteln. — Chlorhydrat. Undeutliche Krystalle aus Methylalkohol + Aceton. F. 233° unter Zers.; ll. in W. und A. — Bromhydrat, $C_{12}H_{13}NO,HBr$. Krystalle aus absol. A. F. 242° unter Zers.; l. in W. und A. Das Chlorhydrat liefert mit Essigsäure und Natriumnitrit eine *Verb.* $C_{12}H_{11}O_2N$. Krystalle aus A. F. 112°; l. in Bzl., Ä., A. Die Konstitution dieser Verb. ist noch nicht aufgeklärt. (Liebigs Ann. **361**. 113 bis 165. 19/6. [23/2.] München. Chem. Lab. K. Akad. d. Wissensch.) Posner.

Charles Edward Fawsitt, *Die Viscosität von Lösungen.* (Forts. von Ztschr. f. physik. Ch. **48**. 585; C. **1904**. II. 428.) Bei den verd. kolloidalen wss. Lgg. von *Eiweiß*, *Wolframsäure*, *Hämoglobin* und *Gelatine* und den alkoh. Lgg. von *Butyramid* und *Methylharnstoff* ist die Viscosität gewöhnlich eine lineare Funktion der Konzentration. Die Viscosität von n. Lsgg. der Glieder der homologen Reihe, *Acetamid*, *Propionamid*, *Butyramid*, *Valeramid*, *n-Capronamid*, nimmt mit dem Mol.-Gew. der gel. Substanz zu, doch sind die Differenzen nicht konstant; in wss. Lg. steigt die Viscosität schneller als in alkoh. Lg. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 121. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1004—5. Juni. Glasgow. Univ.) Franz.

Ph. Barbier, *Über ein Kaliumammoniumdoppeloxalat.* Versetzt man eine konz. Lg. von neutralem Kaliumoxalat mit einer gesättigten Lg. von Ammoniumcarbonat und etwas NH_3, so fällt ein Doppelsalz von der Formel $NH_4OOC \cdot COOK$ in weißen, glänzenden Nadeln aus. Eine Lg. von neutralem Natriumoxalat bildet unter den gleichen Bedingungen kein analoges Doppelsalz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 725—26. 20/6.) Düsterbehn.

D. Ackermann und **Fr. Kutscher**, *Zur Konstitutionsermittlung des Neosins.* Bei der Dest. von Neosinchlorid (0,6) über Baryt (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 47; C. **1906**. II. 1396) wurde Trimethylamin (47% der berechneten Ausbeute) erhalten; das *Neosin* enthält demnach auch den Trimethylaminkern. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 220—22. 2/7. [23/5.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

Ernest Fourneau, *Über die Oxyaminosäuren. Aminoderivate der Oxyisobuttersäure und deren Ester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 766; Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 549; C. **1904**. I. 1195; **1907**. II. 404.) Vf. hat in der Chloroxyisobuttersäure ein noch leichter zugängliches Ausgangsprod. gefunden, als in der Phenylchlormilchsäure, und eine große Anzahl von Aminoderivaten dieser S. dargestellt, von denen einige ein gewisses physiologisches Interesse beanspruchen. Eines dieser Derivate, der *Valeriansäureester des Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylesters*, $(CH_3)_2N \cdot C(CH_3)(COOC_3H_7) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, befindet sich als Bromhydrat bereits im Handel, als Mittel gegen Schlaflosigkeit und andere Störungen des Nervensystems. Weiße Nadeln von bitterem, unangenehmem Geschmack, F. 119°, ll. in W. und A. Die *Chloroxyisobuttersäure* wird durch Kondensation von Chloraceton mit HCN erhalten. Über die Einzelheiten seiner Arbeit wird Vf. demnächst in den Bull. Soc. Chim. de France berichten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 513 bis 518. 1/6.) Düsterbehn.

H. N. Morse und **H. V. Morse**, *Der osmotische Druck von Saccharoselösungen bei 10°.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. **38**. 175; C. **1907**. II. 1232.) Die Ergebnisse der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Messungen zeigen, daß bei 10°

Digitized by Google

der *osmotische Druck von Rohrzuckerlegg.* dieselben Eigentümlichkeiten aufweist, wie bei 0 u. 5°, d. h., er übersteigt beträchtlich den berechneten Gasdruck, verringert sich (relativ) wenig bei 0,1—0,4 n. Lagg. und steigert sich dann mit steigender Kons. Ein Vergleich der Drucke bei 0,5 u. 10°, spricht für das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten. Auf diese Tatsache gedenken Vff. bei Veröffentlichung der bei 15° ausgeführten Messungen näher einzugehen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 667—80. Juni. [30/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Oswin W. Willcox, *Zersetzungskurven einiger Nitrocellulosen amerikanischer Fabrikation.* (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1407—11. 26/6. [9/5.]; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 246—48. 1/7. — C. **1908**. I. 1534.) HÖHN.

Edward R. Taylor, *Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen.* Es wird ausführlich der elektrische Ofen für diesen Zweck beschrieben. Der turmartige Ofen wird bis zur Höhe der Elektroden (jede zu 25 Kohlen) mit Schwefel gefüllt, dann Kohlenstücke aufgefüllt, der Schacht mit Steinkohle u. die Peripherie wieder mit Schwefel gefüllt. Der bei der Verb. von Schwefeldampf mit Steinkohle gebildete CS_2 steigt durch die Steinkohle empor und erhitzt sie bei ihrem Weg zur Reaktionszone. So wird die Wärme fast vollständig ausgenutzt, ohne durch Strahlung verloren zu gehen. Bei einer Produktion von 14000 Pfd. in 24 Stdn. beträgt die Temperatur des Raumes 16°, die der Außenwand des Ofens nur 23—46°. — Einzelheiten vgl. im Original. (Journ. Franklin Inst. **165**. 141—61. Febr. 1908. [5/12.* 1907.].) BLOCH.

F. Gudzent, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der harnsauren Salze in Lösungen.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, zu folgenden Ergebnissen: In wss. Lagg. sind nur die primären, harnsauren Salze beständig. Die Angaben in der Literatur über die Konzentration sekundärer, harnsaurer Salze in wss. Lagg. beruhen demnach auf einem grundsätzlichen Irrtum. Das primäre, harnsaure Natrium hat auf 1 Mol. Salz 1 Mol. Krystallwasser, das primäre, harnsaure Kalium und Ammonium sind krystallwasserfrei. Alle Salze, am leichtesten das Ammoniumurat, zersetzen sich beim Erwärmen über 60°; auch unterhalb 60° bei längerer Erwärmung (bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Monate) tritt die Zers. ebenfalls auf. Die Löslichkeit der Salze nimmt nach Erreichung des Sättigungspunktes allmählich wieder ab; die Geschwindigkeit dieser Abnahme wird immer geringer, je länger man das Salz schüttelt. Wahr-

	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol. löst sich in Liter	Sättigungspunkt erreicht in Minuten	In 1 l der gesättigten Lösung	Es sind hydrolysiert
18°						
I. Prim. harnsaures K	1:653	1,5313	135	120	$C_{OH} = 5{,}6 \times 10^{-7}$	0,0076[1])
II. Prim. harnsaures Na	1:1201	1,8328	250	45	$C_{OH} = 4{,}12 \times 10^{-7}$	0,001[2])
III. Prim. harnsaures NH_4	1:2415	0,4141	447	15	$C_{OH} = 0{,}27 \times 10^{-7}$	0,15[3])
					$C_{Harnsäure} = 34 \times 10^{-7}$	
37°						
I. Prim. harnsaures K	1:370	2,7002	76	15		
II. Prim. harnsaures Na	1:665	1,5043	138			
III. Prim. harnsaures NH_4	1:1352	0,7413	250			

[1]) schwach alkalisch. [2]) schwach alkalisch. [3]) schwach sauer.

Digitized by Google

scheinlich besteht also neben einem Lösungsmaximum unter den gleichen äußeren Bedingungen ein Lösungsminimum. Die Tendenz zur Löslichkeitsabnahme ist sowohl bei 18° wie bei 37° beim Kalium- und Natriumurat annähernd gleich groß (4,7, bezw. 7,0%), beim Ammoniumurat 4—5 mal größer (31,7%). Die Änderung der Temperatur von 18° auf 37° hatte auf diese Tendenz der Löslichkeitsabnahme, deren Ursachen noch nicht mit Sicherheit festgesteht werden konnten, keinen Einfluß.

Die gefundene höchste Löslichkeit der drei Urate, deren Sättigungspunkt sowie deren Hydrolysengrad hat die in obiger Tabelle enthaltenen Werte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 150—79. 2/7. [13/5.] Göttingen. Med. Klinik.) RONA.

Felix B. Ahrens und **Leo v. Mozdzenski**, *Über das Vorkommen des Nononaphthens im Steinkohlenteer*. Nononaphthen findet sich in den Abfällen von der Nitroxylolbereitung. Die bei 150° siedende Fraktion wurde zweimal nitriert, dann mehrfach mittels Dephlegmatoren destilliert. *Nononaphthen*, C_9H_{18}, geht dann bei 137—139° über, $D.^{15}$ 0,7662. — Durch 8-stünd. Erwärmen mit dem 5-fachen Vol. HNO_3 (D. 1,075) auf 125—130° im Rohr erhält man eine Fl. vom $Kp._{40}$ 125—135°, deren Verhalten gegen alkoh. NaOH zeigt, daß sie hauptsächlich tertiäre, weniger sekundäre, keine primären Nitroverbb. enthält. — Das *sekundäre Nitroprodukt*, $C_9H_{17}O_2N$, ist nach der Dest. farblos, wird jedoch gelb; riecht charakteristisch scharf. $D.^{20}$ 0,9778, Kp. 220—224° unter Zers., $Kp._{15}$ 115—120°. — Gibt mit Br ein farbloses Öl der Zus. $C_9H_{16}O_2NBr$. — Das *tertiäre Nitroprodukt* ist ebenfalls anfangs farblos, wird später gelb; Kp. 217—225° unter Zers., $Kp._{12}$ 102—105°, $D.^{20}$ 0,9771, Brechungskoeffizient 1,449 (20°).

Die Nitroprodd. wurden mit kons. HCl und Stanniol zu den entsprechenden Aminen reduziert und diese über die Pikrate gereinigt. Das Pikrat des tertiären Amins war in Bzl. nur zum Teil l.; der Rückstand löste sich in sd. W. — *Tertiäres Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, aus dem in Bzl. l. Teil des tertiären Pikrats, $Kp._{760}$ 175—176°, $D.^{15}$ 0,8205, Brechungskoeffizient 1,447 (21°). — *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_7N_4$, rhombische Blättchen, F. 176—177°. — $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$, aus der Base in PAe. mit HCl-Gas; F. ca. 155°. — Das Pt- und Au-Doppelsalz bilden ölige, später erstarrende Tropfen. — *Oxalat*, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, weiße Schuppen, zers. sich bei ca. 270° unter Bräunung. — *Tertiäres Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, aus dem in Bzl. unl., in h. W. l. Teil des tertiären Pikrats, $Kp._{775}$ 172—173°, $D.^{20}$ 0,85, Brechungskoeffizient 1,448. — *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_7N_4$, längliche Krystalle aus sd. W., F. 187—188°. — $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$, aus dem Amin in PAe. mit HCl-Gas bei starkem Abkühlen. Krystalle (aus A.), F. 184—185°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangegelbe, kuvertförmige Blättchen, zers. sich bei 290°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, dem Pt-Salz ähnlich, F. 193—194° unter Zers. — *Oxalat*, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, weiß, amorph, zers. sich bei 265°. — Das *sekundäre Amin*, $C_9H_{17}NH_2$, hat $Kp._{748}$ 175—177°, $D.^{20}$ 0,8314, Brechungskoeffizient 1,445 (20°). — *Pikrat*, $C_{15}H_{23}O_7N_4$, viereckige Blättchen, F. 173—174°. — *HCl-Salz*, dickfl., klare M. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, glänzende, gelbe Blättchen und Nadeln; verkohlt bei 290°. — $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, gelb, amorph, klebrig. — *Oxalat*, $C_{20}H_{40}O_4N_2$, weiße Schuppen, zers. sich bei 205°. — Die Rückstandssäure von der Nitrierung des Nononaphthens mit verd. HNO_3 enthält *Bernsteinsäure*, außerdem noch ölige SS. — Mit h. HNO_3 1,5 bei gewöhnlichem Druck gibt Nononaphthen *Buttersäure*. — Mit feuchtem Chlor bei 30° und zerstreutem Tageslicht entstehen *Chloride*, $C_9H_{17}Cl$; farblose, scharf riechende Fl., $Kp._{40}$ 103—104°, $D.^{20}$ 0,9229. — Das Bromierungsprod. des Nononaphthens zers. sich beim Dest. unter B. von HBr-Dämpfen u. einer harzigen M. — Mit Br bei Ggw. von $AlCl_3$ oder besser von feingepulvertem Eisen entsteht *Tribrompseudocumol*, $C_9H_9Br_3$, F. 234°. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1411—14. 26/6. [9/5.] Breslau. Landw.-technolog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Digitized by Google

Eyvind Boedtker, *Über eine neue katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids.* Ein Gemisch von 100 g *Chlorpikrin*, $CCl_3 \cdot NO_2$, und 1000 g *Benzol* reagiert beim Eintragen von $AlCl_3$ (im ganzen 200 g) anfangs unter lebhafter HCl-Entw., indessen läßt die Rk. bald nach u. muß durch Erwärmen unterstützt werden. Hierbei entwickelt sich neben HCl auch NO unter gleichzeitiger Abscheidung von W. Das Hauptprod. der Rk. ist *Triphenylmethan* neben *Triphenylcarbinol*. — Auf ein Gemisch von *Äthylnitrat* und Bzl. reagiert $AlCl_3$ lebhaft unter B. von *Nitrobenzol*, während bei Abwesenheit von Bzl. die Rk. so heftig wird, daß die M. sich entzündet. Diese Art der Nitrierung ist allgemein anwendbar; man muß mit einem Überschuß an KW-stoff arbeiten und wegen der Abspaltung von W. eine ziemlich große Menge von $AlCl_3$ zusetzen. Aus 200 g Toluol, 50 g Äthylnitrat und 30 g $AlCl_3$ erhielt Vf. 20 g *o-* u. 4 g *p-Nitrotoluol;* die Nitrogruppe bevorzugt also unter diesen Bedingungen die o-Stellung. Benzaldehyd lieferte aber nicht den erwarteten o-Nitrobenzaldehyd, sondern Kondensationsprodd. — Ein Gemisch von Bzl. und *Amylnitrit* reagiert mit $AlCl_3$ sehr lebhaft unter Entw. nitroser Dämpfe; Nitrosobenzol entstand hierbei nur in sehr geringen, nicht faßbaren Mengen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 726—29. 20/6. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERB.

Léo Vignon und **Évieux**, *Neutralisationswärme der Essigsäure und Benzoesäure durch Anilin in Benzollösung.* Die Lösungswärmen von *Essigsäure*, *Benzoesäure* und *Anilin* in Bzl. (1 Mol. in 4 l) betragen —0,51, —3,54, bezw. —1,09 Cal. Beim Mischen von je 200 ccm der Essigsäure- und Anilinlsg. tritt eine Absorption von 0,16 Cal. pro Mol. ein, während das aus den trocknen Komponenten hergestellte *Anilinacetat* beim Auflösen in Bzl. (1 Mol. in 8 l) bei 20° 3,63 Cal. absorbiert. Aus diesen Werten berechnet sich die Bildungswärme des fl. Anilinacetats zu +1,87 Cal. — Beim Mischen von je 200 ccm der Benzoesäure- u. Anilinlsg. tritt eine Wärmeentw. von 0,08 Cal. (?) pro Molekül ein, während die Lösungswärme des aus den trockenen Komponenten hergestellten *Anilinbenzoats* in Bzl. (1 Mol. in 8 l) bei 15° —9,4 Cal. beträgt. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des festen Anilinbenzoats zu +4,77 Cal. Essigsäure u. Benzoesäure einerseits und Anilin andererseits bilden also in Benzollsg. keine Salze. Die aus den trockenen Komponenten dargestellten Salze werden beim Auflösen in Bzl., wie die Bestst. des Mol.-Gew. und der elektrischen Leitfähigkeit in Benzollsg. ergeben haben, durch das Lösungsmittel zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1316—18. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Bishop Tingle und **H. F. Roelker**, *Studien über Nitrierung. II. Schmelzpunktskurven binärer Gemische von o-, m- und p-Nitroanilin: Eine neue Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung solcher Gemische.* Im weiteren Verlauf der der Unterss. über die Nitrierung N-substituierter Anilinderivate (vgl. TINGLE und BLANK, Amer. Chem. Journ. **36**. 605; C. **1907**. I. 632) erwies es sich als erforderlich, auf einfache Weise die *Zus. kleiner Mengen von Gemischen der isomeren Nitroaniline* zu ermitteln. Die drei isomeren Verbindungen unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, in der Färbung, der Basizität und besonders in ihren FF. Die o-Verb. schmilzt bei 71°, die m-Verb. bei 114° und die p-Verb. bei 147°. Vff. haben deshalb Verss. ausgeführt, um die Beziehungen festzustellen, die zwischen den FF. der drei binären Gemische der isomeren Nitroaniline und deren Zus. bestehen. Bei graphischer Darst. der Ergebnisse zeigte sich, daß bei den Gemischen der o- und m-Verb. und bei den Gemischen der m- und p-Verb. verhältnismäßig einfache Beziehungen bestehen. Wie aus den Figuren 9 und 10 ersichtlich ist, fallen die Kurven bis zu dem eutektischen Punkt u. steigen dann wieder bis zum F. der reinen Verb. Die Kurve, welche die Beziehungen

Digitized by Google

zwischen dem F. und der Zus. von Gemischen der o- und p-Verb. widergibt, ist sehr unregelmäßig. Es gelang den Vff. bisher nicht, dieses Verhalten in befriedigender Weise zu erklären.

Bei den Gemischen der o- und m-Verb., bezw. der m- und p-Verb. genügt innerhalb gewisser Temperaturgebiete die Best. des F., um aus den Kurven direkt die Zus. des Gemisches ersehen zu können. Innerhalb eines größeren Temperaturgebietes gibt es dagegen wenigstens zwei Gemische von sehr verschiedener Zus., die bei der gleichen Temp. schm. In solchen Fällen kann die Zus. des Gemisches folgendermaßen ermittelt werden. Besteht z. B. das zu prüfende Material aus o- und m-Nitroanilin, so mischt man einen Teil desselben mit annähernd der gleichen Menge von reinem m-Nitroanilin u. bestimmt gleichzeitig den F. dieser Mischung und den des ursprünglichen Materials. Schm. das ursprüngliche Material bei höherer Temp., als die Mischung mit reinem m-Nitroanilin, so wird die Zus. des zu prüfenden Materials durch einen Punkt auf der linken Seite der Kurve angezeigt, im anderen Falle liegt der Punkt auf dem rechtsseitigen Teil der Kurve. Vermischt man mit reinem o-Nitroanilin, so sind die Verhältnisse umgekehrt. Bei den m-p-Gemischen wird durch Zusatz von reinem p-Nitroanilin der F. solcher Gemische erniedrigt, deren Zusatz links vom eutektischen Punkt liegt, während die FF. der in Betracht kommenden Gemische rechts vom eutektischen Punkt durch den Zusatz reiner p-Verb. erhöht werden. Bei der Verwendung von reinem Nitroanilin kehren sich selbstverständlich auch hier die Beziehungen um.

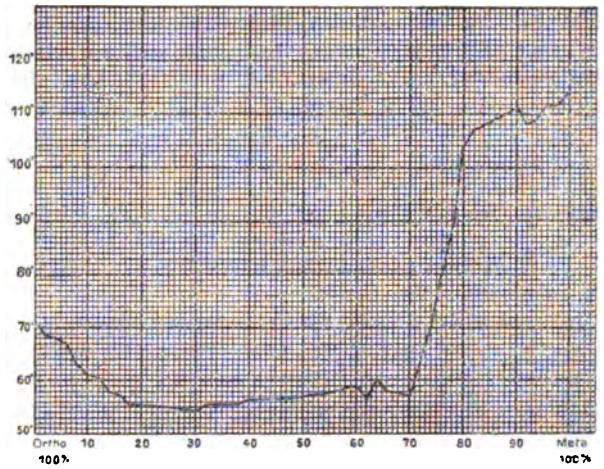


Fig. 9.

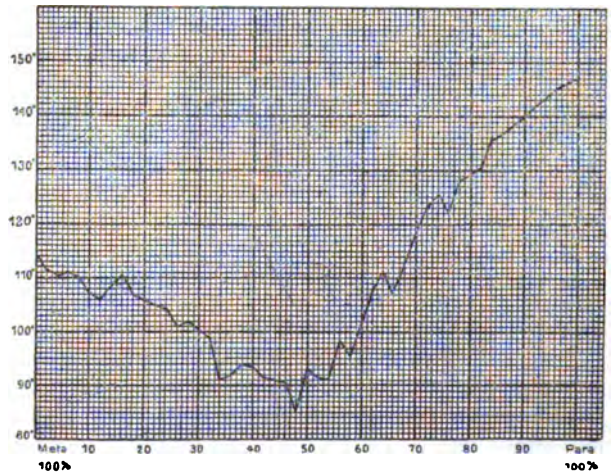


Fig. 10.

Es gelang den Vff., auf die angegebene Weise die Zus. solcher Gemische auf

Digitized by Google

2% und häufig noch genauer zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 822 bis 828. Mai 1908. [Dez. 1907.] Toronto, Kanada. Mc Master Univ.) Alexander.

W. Scharwin und **Kaljanow**, *Über die Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der Bildung der Azofarbstoffe.* In der Benzol- wie in der Naphthalinreihe tritt die Diazogruppe manchmal auch bei besetzter p-Stellung doch nicht in die freie o-Stellung. Es hängt dies vom Charakter des Auxochroms ab. Ist dasselbe z. B. eine dialkylierte Aminogruppe, so sucht die reagierende Diazogruppe den o-ständigen Platz meistens gar nicht auf. Entweder bleibt in solchen Fällen die Rk. aus, oder es wird die in der p-Stellung befindliche Gruppe durch die neu eintretende Diazogruppe verdrängt.

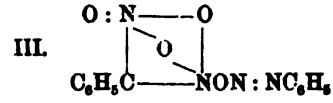
Dimethyl-p-toluidin, Dimethyl-p-bromanilin, Dimethylsulfanilsäure, Dimethyl-p-aminodiphenylmethan, Tetramethylbenzidin, Dimethyl-β-naphthylamin reagieren nicht mit diazotierter Sulfanilsäure. Aus Dimethyl-α-naphthylamin erhält man dagegen mit Diazobenzolsulfosäure den dem Helianthin äußerst ähnlichen *Farbstoff* $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N^4 \cdot C_{10}H_6 \cdot N^1(CH_3)_2$; violette, stahlglänzende Nadeln (aus h. W.). $Na \cdot C_{18}H_{16}O_3N_4S$, goldgelbe Blättchen, all. in W.; färbt tierische Faser rotbraun bis orange. — *Tetramethyl-p,p-diaminodiphenylmethan* reagiert mit Diazobenzolsulfosäure unter B. von Helianthin und Formaldehyd; ebenso wird die Methylengruppe bei der Einw. von p-Nitrodiazobenzol verdrängt, wobei p-Nitrobenzolazodimethylanilin entsteht. — Ebenso wird aus *Dimethyl-p-aminobenzoesäure* die p-ständige Carboxylgruppe durch Diazobenzolsulfosäure unter B. von Helianthin verdrängt. — Zwischen Helianthin und p-Nitrodiazobenzol erfolgt keine Reaktion.

Die Diazogruppe tritt nur dann in o-Stellung zu $N(CH_3)_2$, wenn sie dadurch gleichzeitig die p-Stellung zu einem anderen Auxochrom besetzt, z. B. bei der B. des Tetramethylchrysoidins aus Diazobenzol und Tetramethyl-m-phenylendiamin. Mit diazotierter Sulfanilsäure liefert letzteres die *Sulfosäure des Tetramethylchrysoidins*, $C_{16}H_{20}O_4N_6S$; bordeauxrote, mkr. Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus W.), swl. in W. Die orangefarbigen Alkalisalze sind all. Bei der B. dieser Farbstoffe wird also die hemmende Wrkg. der o-ständigen Dimethylaminogruppe durch die Neigung der Diazogruppe, in die p-Stellung zum Auxochrom zu treten, paralysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2056—60. 27/6. [5/6.] Moskau. Lab. d. Techn. Hochsch.) Höhn.

G. Ponzio, *Einwirkung der Diazoniumsalze auf das Phenyldinitromethan.* Bei Einw. von Phenyldiazoniumacetat auf das K-Salz des Phenyldinitromethans entstehen *Verbb.* der Formel $C_{13}H_{10}O_4N_4$. Die *gelbe Verb.*, $C_{13}H_{20}O_4N_4$, das Phenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans besitzt eine der 3 Formeln I.—III., analog den Formeln IV.—VI. der entsprechenden K-Salze; die Formel IV. ergibt sich aus

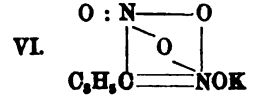
I. $C_6H_5C(ONO_2) : NO \cdot N : NC_6H_5$

II. $C_6H_5C(NO_2) : NOON : NC_6H_5$

III. 

IV. $C_6H_5C(ONO_2) : NOK$

V. $C_6H_5C(NO_2) : NOOK$

VI. 

dem Verhalten der Salze der primären Dinitrokohlenwasserstoffe. Das *weiße Isomere* $C_{13}H_{16}O_4N_4$ kann die Formel $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, bezw. $C_6H_5C(ONO_2) : NN(NO)C_6H_5$ besitzen, von denen die erstere, die eines *Benzoylphenylnitronitrosohydrazins*, leicht die B. des *Benzoylphenylnitrosohydrazins*, $C_6H_5CONHN(NO)C_6H_5$ durch k. W. erklärt, während bei der zweiten Formel erst eine Umwandlung in die un-

Digitized by Google

beständige Hydroxylverb. $C_6H_5C(OH):NN(NO)C_6H_5$ anzunehmen wäre. Die Isomerisierung der gelben Verb. $C_{12}H_{10}O_4N_4$ in Benzoylphenylnitronitrosohydrazin läßt sich mit den Formeln I.—III. kaum erklären, wohl aber unter Annahme der Struktur $C_6H_5C(NO_2)(NO)ON:NC_6H_5$ und einer molekularen Umlagerung zu $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$. — Das *rote Isomere* $C_{12}H_{10}O_4N_4$ ist das *Phenylazophenyldinitromethan* $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_5$, die erste Verb., die in ihrem Molekül die Gruppen NO_2 u. $-N:NC_6H_5$ an ein u. demselben Kohlenstoff enthält. Nimmt man für das Phenyldinitromethan die labile unbekannte Formel $C_6H_5C(NO_2):NOOH$ u. die stabile gewöhnliche Formel $C_6H_5C(NO_2)_2H$ an, so könnte man dem Phenyldiazoniumsalz die Struktur $C_6H_5C(NO_2):NOON:NC_6H_5$ zuschreiben und seine spontane Umwandlung in Phenylazophenyldinitromethan als einen Übergang in die stabile Form erklären.

Experimenteller Teil. *Phenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. B. In eine Lsg. von Phenyldiazoniumacetat fügt man tropfenweise unter Rühren bei 0° äquimolekulare Mengen einer 2%ig. wss. Lsg. des K-Salzes des Phenyldinitromethans. (Theoretische Ausbeute.) [Das K-Salz gewinnt man zweckmäßig aus Benzaldoxim in äth. Lsg. durch 2 Mol. N_2O_4; rote Blättchen, die sich rasch in gelbe Prismen umwandeln. Die Lsg. des Phenyldiazoniumacetats gewinnt man besser als nach der bekannten Methode (Diazotieren von Anilin in verd. salzsaurer Lsg. durch $NaNO_2$ und Zufügen von Natriumacetat) durch Darst. von festem Phenyldiazoniumchlorid nach HANTZSCH u. JOCHEM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3838; C. **1901**. II. 1155) und Behandeln der gut gekühlten wss. Lsg. mit krystallinischem Natriumacetat.] Goldgelbe, krystallinische M., $C_{12}H_{10}O_4N_4$, gegen 70° schm., gegen 85° unter Gasentw. sich zers., ll. in A., Bzl., Chlf., CS_2 und Aceton, wl. in Ä., swl. in PAe., unl. in W., beim Erhitzen damit sich zers.; l. in kons. H_2SO_4 mit Blaufärbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. Isomerisiert sich beim Stehen, sowie in A., Ä. oder Aceton gelöst, in *Phenylazophenyldinitromethan* (s. u.), in Bzl.-, Chlf.- oder CS_2-Lsg. in *Benzoylphenylnitronitrosohydrazin* (s. u.). Mit A., besonders in der Wärme, zerfällt es in N, Acetaldehyd, Bzl., bezw. etwas Benzoesäureäthylester und Phenyldinitromethan.

Benzoylphenylnitronitrosohydrazin, $C_6H_5CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$. B. Aus dem Phenyldiazoniumsalze (s. o.) in der angegebenen Weise, besonders in völlig wasserfreiem Bzl. (Ausbeute 60%.) Weiße Blättchen, F. 127° unter Zers., fast unl. in k. Bzl., Ä., CS_2 u. PAe., ll. in A. und Aceton; gibt mit kons. H_2SO_4 u. Phenol eine Grünfärbung; zers. sich leicht, besonders in Ggw. von Bzl. oder vor allem Chlf. Liefert mit k. W. HNO_2 und das bereits von VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2352; **35**. 1943; C. **1901**. II. 552; **1902**. II. 112) beschriebene *Benzoylphenylnitrosohydrazin*, $C_6H_5CONHN(NO)C_6H_5$, F. 110° unter Zers. [Na-Salz, $C_6H_5CONNaN(NO)C_6H_5$], das mit sd. W. symm. *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5CONHNHC_6H_5$, F. 169°, bereits von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. **190**. 125) dargestellt, liefert. Diese Umwandlung zeigt auch das nach VOSWINCKEL dargestellte Benzoylphenylnitrosohydrazin, wie andererseits natürlich auch direkt das Benzoylphenylnitronitrosohydrazin das symm. Benzoylphenylhydrazin mit sd. W. bildet. — *Phenylazophenyldinitromethan*, $C_6H_5C(NO_2)_2N:NC_6H_5$. B. Bei 8-tägigem Stehen des Phenyldiazoniumsalzes des Phenyldinitromethans oder aber beim Lösen in A., Ä. oder Aceton, am besten in feuchtem Ä. (Ausbeute 95%); auch beim Schütteln der Benzollsg. mit W. Lange, rote Nadeln, $C_{12}H_{10}O_4N_4$, F. 138—147° unter Zers., unl. in W., swl. in k., wl. in w. A., wl. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in Ä., CS_2 u. PAe., l. in Aceton; im Gegensatz zu seinen Isomeren beständig; bei längerem Kochen mit HCl sich zers. unter B. von Benzoesäure, zum Teil verharzend. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 509—19. 6/6. 1908. [Dez. 1907.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und G. Charrier, *Einwirkung der Diazoniumsalze auf die primären*

Digitized by Google

Dinitrokohlenwasserstoffe. Wie das *Phenyldinitromethan* (vergl. vorsteh. Ref.), liefern auch *p-Tolyl-* und *Anisyldinitromethan* die entsprechenden *Phenyldiazoniumsalze*, $RC(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$, die sich sehr leicht in die isomeren *Acylphenylnitronitrosohydrazine*, $RCON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, u. die *Phenylazodinitrokohlenwasserstoffe*, $RC(:NO_2)_2N:NC_6H_5$, umwandeln. Die ersteren liefern mit k. W. durch Ersatz der NO_2 Gruppe durch H die *Acylphenylnitrosohydrazine*, $RCONHN(NO)C_6H_5$, die ihrerseits mit w. W. bei Substitution der NO-Gruppe die entsprechenden *β-Acylphenylhydrazine*, $RCONHNHC_6H_5$, ergeben.

Experimenteller Teil. *Phenyldiazoniumsalz* des *p-Tolyldinitromethans*, $CH_3C_6H_4C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. B. Aus dem K-Salz des p-Tolyldinitromethans, $CH_3C_6H_4CKN_2O_4$, durch Phenyldiazoniumacetat. Goldgelbe M., $C_{14}H_{12}O_4N_4$, F. 72° unter Zers., unl. in W., wl. in A. und PAe., zl. in Ä. u. CS_2, ll. in Chlf. u. Bzl., l. in kons. H_2SO_4 mit Grünfärbung. Gibt in wasserfreier Bzl.-Lsg. beim Abkühlen in Eis das *p-Toluylphenylnitronitrosohydrazin*, $CH_3C_6H_4CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$, weiße Blättchen, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, F. 97—98° unter Zers., fast unl. in k. Bzl., Ä., PAe., etwas l. in A. und Chlf., l. in k. W., gibt mit kons. H_2SO_4 u. Phenol eine Braunfärbung. Aus der wss. Lsg. scheidet sich das *p-Toluylphenylnitrosohydrazin*, $CH_3C_6H_4CONHN(NO)C_6H_5$, ab, das auch aus p-Toluylphenylhydrazin, $C_{14}H_{14}ON_2$, durch Einw. von KNO_2 + HCl erhalten wird. Gelbliche Blättchen, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, F. 115—116° unter Zers., l. in A. und Ä., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in PAe. u. W., l. in kons. H_2SO_4 mit Rotfärbung; gibt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert beim Erhitzen mit W. unter teilweiser Verharzung das *p-Toluylphenylhydrazin*, $CH_3C_6H_4CONHNHC_6H_5$, das auch aus Phenylhydrazin (2 Mol.) in wasserfreiem Ä. durch p-Toluylchlorid, $CH_3C_6H_4COCl$ (1 Mol.), unter Eiskühlung bereitet wurde. Weiße Prismen, F. 167° (vergl. BOESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 326), ll. in w. A., wl. in Ä., etwas l. in sd. W. — *Phenylazo-p-tolyldinitromethan*, $CH_3C_6H_4C(NO_2)_2N:NC_6H_5$. B. In kleiner Ausbeute beim Erhitzen des Phenyldiazoniumsalzes des p-Tolyldinitromethans mit A. oder besser beim Lösen dieses Salzes in wasserfreiem Ä. Rote Prismen, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, F. 130—135° unter Zers., wl. in k. A., Bzl., fast unl. in Ä., unl. in W., l. in Aceton.

Phenyldiazoniumsalz des Anisyldinitromethans, $CH_3OC_6H_4C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. B. Aus dem K-Salz des Anisyldinitromethans, $CH_3OC_6H_4CKN_2O_4$, durch Phenyldiazoniumacetat. Gelbe M., $C_{14}H_{12}O_5N_2$, F. 85° unter Zers., unl. in W., swl. in Ä., A., PAe., Aceton, l. in kons. H_2SO_4 mit Grünfärbung, verwandelt sich beim Stehen u. in geringen Mengen auch beim Erhitzen mit A. in *Phenylazoanisyldinitromethan* (s. u.). — *Anisoylphenylnitronitrosohydrazin*, $CH_3OC_6H_4CON(NO_2)N(NO)C_6H_5$. B. Aus der wasserfreien Benzollsg. des Phenyldiazoniumsalzes des Anisyldinitromethans unter Eiskühlung. Gelbliche Blättchen, $C_{14}H_{13}O_5N_4$, F. 123—124° unter Zers., l. in A., fast unl. in Bzl., Ä., Chlf.; gibt mit kons. H_2SO_4 und Phenol Grünfärbung, l. in W.; aus dieser Lsg. fällt das bereits von BAMBERGER und PEMSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 367; C. **1903**. I. 576) beschriebene *Anisoylphenylnitrosohydrazin*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, F. 117° unter Zers., aus. Dieses liefert mit sd. W. das ebenfalls bereits bekannte *Anisoylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$, F. 179°. — *Phenylazoanisyldinitromethan*, $CH_3OC_6H_4C(NO_2)_2N:NC_6H_5$. B. Beim Stehen des Phenyldiazoniumsalzes, schneller in Bzl., A. oder Ä.-Lsg., oder bei Zusatz von W. zur Bzl.-, bezw. beim Abkühlen der Chlf.-Lsg. mit Eis. Rote Nadeln, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, F. 141—148° unter Zers., swl. in w. A., unl. in W., fast unl. in Ä. u. PAe., ziemlich stabil. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 526—32. 6/6. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

G. Ponzio und E. Valente, *Über das symmetrische Benzylphenylhydrazin.* Vff. konnten die Angaben von SCHLÖMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1020) nicht bestätigen, erhielten vielmehr bei Einw. von Benzylchlorid auf Phenylhydrazin in

Digitized by Google

alkoh. Lsg. *as. Benzylphenylhydrazin*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)NNH_2$, und *Benzalbenzylphenylhydrazon*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N \cdot N : CHC_6H_5$. Auch nach der Methode von E. FISCHER und KNOEVENAGEL (LIEBIGs Ann. **239**. 204) wurde bei Einw. von Benzylbromid auf Phenylhydrazin in äth. Lösung *Phenyldibenzylazoniumbromid*, $C_6H_5(C_6H_5CH_2)_2NBrNH_2$, und *Benzalbenzylphenylhydrazon*, $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)NN : CHC_6H_5$, erhalten. Dagegen gelang die Darst. des s. Benzylphenylhydrazins, $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5$, im Anschluß an die Untersuchungen von MICHAELIS und HERMENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2751; **26**. 676), aus dem Benzylderivat, $\begin{matrix} CH_2CO\ NC_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH_2CO\ NCH_2C_6H_5 \end{matrix}$, doch erwies sich s. Benzylphenylhydrazin, entgegen SCHLÖMANN, als eine sehr wenig beständige Fl.

Experimenteller Teil. Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol. Phenylhydrazin in 5 Vol. absol. A. mit 1 Mol. Benzylchlorid am Rückflußkühler im Wasserbade wurden erhalten: a) *Chlorhydrat* des *α-Benzylphenylhydrazins*, $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)NNH_2HCl$, weiße Prismen (aus W.), F. 170°, aus dem durch Alkali die *Base* $C_{13}H_{14}N_2$, $Kp._{10}$ 207—208° (vergl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. **22**. II. 219), frei gemacht wurde. b) *Benzalbenzylphenylhydrazon* (*Benzylphenylhydrazon* des *Benzaldehyds*), $C_{20}H_{18}N_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 111°, das auch nach PHILIPS (LIEBIGs Ann. **252**. 289) aus *α*-Benzylphenylhydrazin durch Benzaldehyd gewonnen wurde. Das analog von PAAL u. BOWEDIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2896) erhaltene angebliche *Bis-o-nitrobenzylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{18}O_4N_4$, erwies sich ebenfalls als *o-Nitrobenzal-o-nitrobenzylhydrazon* (*o-Nitrobenzylphenylhydrazon* des *o-Nitrobenzaldehyds*), $C_{20}H_{16}O_4N_4 = (NO_2C_6H_4CH_2)(C_6H_5)N \cdot N : CHC_6H_4(NO_2)$; es wurde auch beim Mischen k., alkoh. Lsgg. äquimolekularer Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und von o-Nitrobenzylphenylhydrazin erhalten. Rote Nadeln, F. 128°. — Bei Einw. von Benzylbromid (1 Mol.) auf Phenylhydrazin (2 Mol.) in dem doppelten Volumen Ä. wurden erhalten neben Phenylhydrazinbromhydrat: a) *Phenyldibenzylazoniumbromid* (*Dibenzylphenylhydrazinbromid*), $C_6H_5(C_6H_5CH_2)_2NBrNH_2$, weiße Prismen (aus A.), F. 143°, unl. in Ä. und Bzl., swl. in k. A. und in W. b) *Benzalbenzylphenylhydrazon* (s. o.).

Hydrolyse des Benzylphenylpiperazons. Das nach MICHAELIS und HERMENS (l. c) bereitete *Benzylphenylpiperazon* (s. o.) gibt beim Erhitzen mit 20%ig. HCl neben Bernsteinsäure das Chlorhydrat des *s. Benzylphenylhydrazins*, $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_5HCl$, weiße Blättchen, F. 193—195°, wl. in k. W., unl. in Ä. — Die Angaben von MICHAELIS u. HERMENS über dieses Chlorhydrat u. die entsprechende Base sind irrig; fälschlich ist auch im BEILSTEIN (4. 1385) als *Benzylazophenyl* (*Benzolazophenylmethan*) eine weiße Verb., F. 200—201°, beschrieben, während MICHAELIS und HERMENS diesen Körper als ein Isomeres (?) des Benzylazophenyls, Öl, bezeichnet hatten. — Mit Natriumacetat liefert das Chlorhydrat die freie *Base*, ein farbloses Öl, das sich an der Luft rasch zum *Benzylazophenyl*, $C_6H_5CH_2N : NC_6H_5$, oxydiert. Letzteres entsteht bequemer auf dem schon bekannten Wege aus Nitrosobenzol, C_6H_5NO, durch Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 519—26. 6/6. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Kennedy Joseph Previté Orton und **Reginald William Everatt**, *Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit ein- und zweiwertigen Phenolen und mit Naphtholen.* Alle *Diazoniumsalze*, auch die sauren Sulfate, kuppeln mit *β-Naphthol* so leicht, daß man die Rk. zwischen je 1 Mol. saurem Diazoniumsulfat u. *β*-Naphthol in A. mit Vorteil zur *Darst. von Azo-β-naphtholen* benutzen kann, wenn das Sulfat leicht zugänglich ist. Ebenso verhält sich *α-Naphthol*. *Phenol* und seine Derivate reagieren dagegen erst nach Zusatz von Natriumacetat, das manchmal in beträcht-

Digitized by Google

lichem Überschuß angewendet werden muß. Die zweiwertigen Phenole zerfallen in zwei Gruppen: *Resorcin* und *Orcin* verhalten sich in A. wie die Naphthole, während sich *Hydrochinon* mit Diazoniumsalzen und auch Diazotaten zu Chinon unter quantitativer *Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff* nach der Gleichung: $Ar{\cdot}N_2{\cdot}OH + HO{\cdot}C_6H_4{\cdot}OH = Ar{\cdot}H + O:C_6H_4:O + N_2 + H_2O$ umsetzt. Aus *Brenzcatechin* haben WITT u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1074) Azokörper erhalten; ist aber im einwirkenden Diazoniumsalz die Base durch negative Substituenten sehr geschwächt, so zeigt nun das Brenzcatechin dasselbe Verhalten wie Hydrochinon.

In 1%ig. wss. Lsg. kuppeln Resorcin und Orcin bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ nur mit negativ substituierten sauren Diazoniumsulfaten, bei den anderen ist die Rk. unvollständig oder bleibt ganz aus. In diesen Fällen kann die Rk. durch Natriumacetat ermöglicht werden: so genügt 1 Mol. Natriumacetat, um *p-Toluol-*, *m-Xylol-*, *6-Brom-ψ-cumol-* und ähnliche *Diazoniumsalze* quantitativ zu kuppeln, diese Rkk. verlaufen also noch in Ggw. von $^1/_2 H_2SO_4$ quantitativ, während *Diazo-ψ-cumol* viel mehr als 2 Mol. Acetat beansprucht. Seitens der Diazoniumsalze hängt also die Fähigkeit zum Kuppeln von der Stärke der Base ab und ist um so größer, je schwächer die Base ist. Für das unterschiedliche Verhalten der Phenole ist kein Grund anzuführen, wenn man nicht annehmen will, daß die reaktiveren, stärker sauren Phenole in einer tautomeren, chinoiden Form in Rk. treten. Bei vielen dieser Rkk. hat die zunehmende Konzentration der Mineralsäure einen stark hemmenden Einfluß; andererseits reagieren Diazoniumsalze mit Halogen in den Stellungen 2, 4 und 6 zur Diazogruppe auch in Ggw. von 50%ig. H_2SO_4 schnell und quantitativ mit Resorcin und Orcin. — Zur Ergänzung der Unterss. GOLDSCHMIDTs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 893; C. **1900**. II. 971) wurde das Verhalten einiger *s. trisubstituierter Diazobensole gegen Resorcin in alkal. Lsg.* untersucht. Diese Diazokörper scheinen nur eine Reihe von Diazotaten zu bilden, die den Isodiazotaten der weniger substituierten Verbb. entsprechen. Das *Kalium-s.-tribrombensoldiazotat* kuppelt in Abwesenheit von freiem Alkali quantitativ mit Resorcin, da das entstehende Prod. ein unl. K-Salz bildet, wodurch die B. von freiem Alkali in der Lsg. verhindert wird. Die Rk. mit *Dibrom-p-toluoldiazotat* wird erst durch Einleiten von CO_2 vollständig, die mit *Brom-m-xyloldiazotat* verläuft quantitativ, wird aber durch überschüssiges Alkali gehemmt.

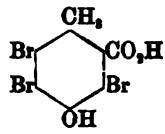
Bei diesen Verss. wurden folgende Azokörper neu dargestellt: *s. Tribrombensol-4-azoresorcin*, $C_{12}H_7O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, aus saurem s. Tribrombenzoldiazoniumsulfat und Resorcin in A. oder W., rötliches Krystallpulver aus Eg., F. 182°. — *2,4,6-Tribrom-m-toluol-4-azoresorcin*, $C_{13}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H(CH_3)Br_2{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, orange, mkr. Krystalle aus Eg., F. 151—152°. — *3,5-Dibrom-p-toluol-4-azoresorcin*, $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$, hellrote Nadeln aus Eg., F. 141°. — *p-Brombensol-4-azoresorcin*, $C_{12}H_9O_2N_2Br$, aus saurem p-Brombenzoldiazoniumsulfat und Resorcin in W. in Ggw. von 1 Mol. $NaC_2H_3O_2$ oder aus Kalium-p-brombenzoldiazotat und Resorcin, orange Blättchen, die Eg. enthalten (?), aus Eg., F. 191—192°, l. in A., Eg. K-Verb., $C_{12}H_8O_2N_2Br{\cdot}K$, rote Prismen, wl. in W. — *p-Nitrobensol-4-azoresorcin*, $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, entsteht als unl. Na-Verb. bei Zusatz von Natrium-p-nitrobenzoldiazotat in W. zur wss. Lsg. von Resorcin, dunkelrotes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 199—200°. — *5-Brom-m-xylol-4-azoresorcin*, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, rote Nadeln aus Eg., F. 133°, ll. in A., Methylalkohol. — *6-Brom-ψ-cumol-4-azoresorcin*, $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_3C_6HBr{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 214°, swl. in A. — *β-Naphthalin-4-azoresorcin*, $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_3(OH)_2$, aus β-Naphthalindiazoniumsalz und Resorcin in A., dunkelrote Nadeln aus A., F. 181—182°.

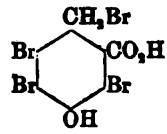
s. Tribrombensolazoorcin, $C_{12}H_6O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3{\cdot}N_2{\cdot}C_6H_2(CH_3)(OH)_2$, hell-

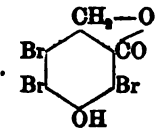
Digitized by Google

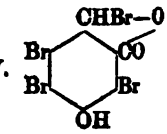
rotes Krystallpulver aus Eg., F. 199—200°. — *3,5-Dibrom-p-toluolazoorcin*, $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$, rote Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 179—180°, all. in Methylalkohol. — *p-Brombenzolazoorcin*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 212—213°. — *5-Brom-m-xylolazoorcin*, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 192 bis 194°. — *6-Brom-ψ-cumolazoorcin*, $C_{16}H_{17}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_3C_6HBr \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$, rote Nadeln aus A., F. 214—215° (Zers.). — *2,4,6-Tribrombenzolazo-α-naphthol*, $C_{16}H_9ON_2Br_3$ = $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus saurem s. Tribrombenzoldiazoniumsulfat und α-Naphthol in A., rote Nadeln aus Eg. + Essigsäureanhydrid, F. 202°. — *p-Chlorbenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ = $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 160°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 118. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1010—22. Juni. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

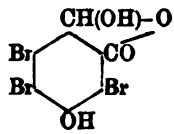
Th. Zincke, *Untersuchungen über Oxytoluolsäuren.* (Zweite Mitteilung.) **Th. Zincke** und **M. Buff**, *Über 4-Oxy-1,2-toluylsäure.* (Forts. von LIEBIGs Ann. **350**. 247; C. **1907**. I. 810.) Die vorliegende Arbeit klärt die eigenartigen Beobachtungen bei der Bromierung der *Tribrom-p-oxy-o-toluylsäure* (I.) auf, die früher gemacht wurden (l. c.). Außer der Tetrabromverb. (II.) u. dem Perbromid wurden noch vier andere Bromverbb. erhalten, deren B. aber nicht von dem Bromüberschuß, sondern von Temperatur und Feuchtigkeit abhängt. Mit feuchtem Brom bei 140° entsteht aus der primär gebildeten Tetrabromoxysäure (II.) wahrscheinlich das Phthalid (III.); dies wird weiter bromiert zu dem Tetrabromoxyphthalid (IV.) (das nicht rein erhalten werden konnte) u. das in die entsprechende Oxyverb. (V.) oder die damit tautomere Aldehydsäure (VI.) übergeht. Daneben entsteht auch das Pentabromderivat (VII.), das in Tribrom-p-oxyphthalanhydrid (VIII.) übergeht. Von der vorher erwähnten Verb. lassen sich sowohl Pseudoester, die sich von der Formel V. ableiten, als auch normale Ester, die sich von der Formel VI. ableiten, darstellen. Bei der Salzbildung reagiert zunächst das Phenolhydroxyl, während der Oxylactonring intakt bleibt. Das Pentabromid (VII.) liefert mit Methylalkohol einen Dimethylester, dem Vf. die Formel IX. zuerteilt. Derselbe entsteht auch aus dem Ag-Salz des sauren Esters, dem danach die Struktur X. zukommen würde. Das Tribromoxyphthalanhydrid (VIII.) bildet mit Alkalien u. organ. Basen gelbe Salze, für die Vf. chinoide Struktur (X.) annimmt.

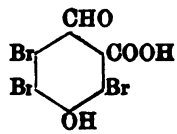
I. 

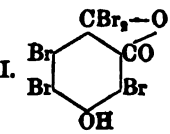
II. 

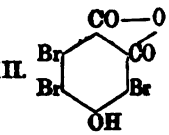
III. 

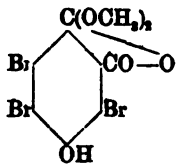
IV. 

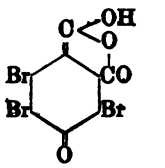
V. 

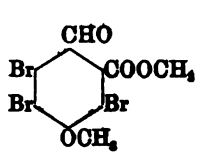
VI. 

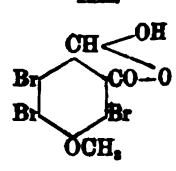
VII. 

VIII. 

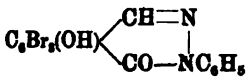
IX. 

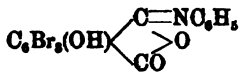
X. 

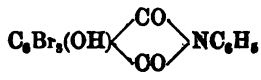
XI. 

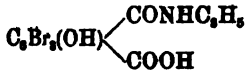
XII. 

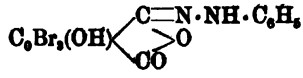
Digitized by Google

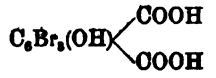
XIII. 

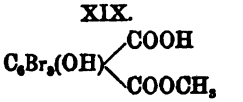
XIV. 

XV. 

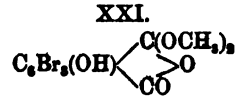
XVI. 

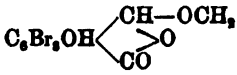
XVII. 

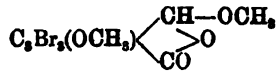
XVIII. 

XIX. 

XX.

XXI. 

XXII. 

XXIII. 

Experimenteller Teil. *4-Oxy-3,5,6-tetrabromphthalid* (IV.). Aus Tribromoxytoluylsäure durch Bromieren mit feuchtem Brom. Läßt sich nicht ganz rein darstellen. Weiße Krystallwarzen aus Bzl.-Bzn. F. 196°. Liefert mit Alkali die Aldehydsäure (s. unten), mit Methylalkohol deren Methylester. — *3,5,6-Tribrom-4-oxyphthalaldehydsäure* (*4-Oxy-3,5,6-tribromoxyphthalid*), $C_8H_3Br_3O_4$ (VI., bezw. V.). Entsteht als Hauptprod. bei der Bromierung der Tribrom-p-oxytoluylsäure mit feuchtem Brom bei 130—140°. Farblose, bisweilen rötliche Nädelchen aus Tetrachloräthan. Rundliche Aggregate aus Eg. F. 238°; ll. in Ä., A., h. Eg., swl. in Bzl. und W. Fluoresciert in A. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. und bildet Hydrazon und Anilid, reagiert aber sonst meist als Oxyphthalid. — *Diacetylverb.*, $C_{12}H_7Br_3O_6$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4. Weiße Blättchen aus Bzl.-Bzn. F. 177—178°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Bzn. — *Pseudomonomethylester*, $C_9H_5Br_3O_4$ (XXII.). Aus der Aldehydsäure u. Methylalkohol mit wenig H_2SO_4. Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 232—233°, wl. in Eg., Bzl, A., ll. in Soda. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_7Br_3O_5$. Nadeln aus Eg. F. 179—180°; sll. in Eg., Bzl., A. — *Pseudodimethylester*, $C_{10}H_7Br_3O_4$ (XXIII.). Aus dem Ag-Salz des Pseudomonoesters mit CH_3J oder aus dem normalen Diester beim Kochen mit Methylalkohol. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 184—185°; ll. in Eg. und Bzl. Liefert bei vorsichtiger Verseifung den Phenolester. — *Normaler Dimethylester*, $C_{10}H_7Br_3O_4$ (XI.). Die S. wird mit 2 Mol. NaOH gelöst, ins Ag-Salz übergeführt und mit CH_3J verestert. Monokline Prismen aus Bzl.-Bzn. F. 140—141°; ll. in Bzl. und Eg. Läßt sich nicht ganz leicht verseifen u. liefert dabei den Phenolester; beim Kochen mit Methylalkohol entsteht der Pseudodiester. — *Phenylhydrazon*, $C_6Br_3(OCH_3)(COO\cdot CH_3)CH{=}N\cdot NHC_6H_5$. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg. F. 166—167°; sll. in Eg. u. Bzl., swl. in A. — *Methylphenolester*, $C_9H_5Br_3O_4$ (XII.). Die S. wird mit 1 Mol. NaOH gelöst, ins Ag-Salz übergeführt und dieses verestert. Entsteht auch aus beiden Diestern durch vorsichtiges Verseifen. Blättchen aus Bzl. F. 202—203°. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 216—218°; ll. in Eg., wl. in Bzl. — Na-Salz; wl. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_7Br_3O_5$. Verwachsene Prismen aus Bzl.-Bzn. Nadeln aus Eg. F. 188—189°; sll. in Eg., wl. in Bzn. — *Phenylhydrazinverb.*, $C_{15}H_9O_3Br_3N_2$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 240—242° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Anilid der Tribromoxyphthalaldehydsäure*, $C_6Br_3(OH)(COOH)CH : NC_6H_5$. Aus der Aldehydsäure u. Anilin in h. Eg. Weiße Nadeln; sll. in Eg., swl. in A. Zers. sich über 200°. Gibt mit Alkali ein gelbes Salz, dessen Lsg. farblos irt. — Anilinsalz, $C_{20}H_{19}Br_3O_3N_2$. Gelbliche Krystallmasse; ll. in A. u. Bzl. — *3,5,6-Tribrom-4-oxyphenylphthalason*, $C_{14}H_7Br_3N_2O$ (XIII.). Aus der Aldehydsäure u. Phenyl-

Digitized by Google

hydrazin. Weiße Nadeln aus Eg. F. 224—225°; wl. in Eg., A., Ä., sll. in Bzl. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_8Br_3N_3O_3$. Weiße Nadeln aus verd. Eg. F. 171°; ll. in Eg. und Bzl., swl. in A.

4-Oxy-3,5,6-pentabromphthalid, $C_8HBr_5O_3$ (VII.). Aus Tribromoxytoluylsäure mit feuchtem Brom oder besser aus Tribromoxyphthalid und Brom bei 180—185°. Weiße Blättchen aus Bzl.-Bzn. F. 178—179°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Bzn.; l. in Alkali unter B. von Tribromoxyphthalsäure und intermediärer Gelbfärbung. Wie Methylalkohol entsteht der Dimethylester der Tribromoxyphthalsäure. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_5Br_3O_4$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 158°; ll. in A., Bzl., Eg. — *3,5,6-Tribrom-p-oxyphthalanhydrid*, $C_8HBr_3O_4$ (VIII. oder X.). Aus Tribromoxytoluylsäure oder Oxytribromphthalid mit feuchtem Brom, oder aus Tribromoxyphthalaldehydsäure mit trocknem Brom oder aus dem Oxypentabromphthalid mit Alkali. Dicke Prismen aus Tetrachloräthan. F. 220°. Nadeln mit 1 Mol. Eg. aus Eg.; ll. in h. Eg. u. A., wl. in Ä., Chlf. Die Lsg. in A. ist gelblich u. fluoresciert bei starker Verdünnung. — Na-Salz. Intensiv gelbes krystallinisches Pulver. Löst sich langsam farblos in W. unter B. von Tribromoxyphthalsäure. Mit Ammoniak entstehen verschiedene Verbb. — Anilinsalz, $C_{14}H_8Br_3O_4N$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. — Pyridinsalz, $C_{13}H_8Br_3O_4N$. Intensiv gelbe Kryställchen. F. 215—216°. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_6Br_3O_5$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 226°; wl. in A., sll. in Eg. u. Bzl. — *3,5,6-Tribrom-p-oxyphthalanil*, $C_{14}H_8Br_3NO_3$ (XIV. oder XV.). Aus dem Pentabromid oder aus dem Anhydrid in h. Eg. mit Anilin. Hellgelbe Nadeln aus Eg. + W. F. 247—248°; sll. in h. A., Eg., Bzl. Bildet orangegelbe Alkalisalze. — Anilinsalz. Gelbes, krystallinisches Pulver aus h. Bzl. F. 182—183°. — *Acetylverb.* Weiße Nadeln aus Eg. F. 224—225°; unl. in Alkali. — *3,5,6-Tribrom-p-oxyphthalanilsäure*, $C_{14}H_8Br_3O_4N$ (XVI.). Aus dem Anil mit verd. Natronlaug. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 110—120°, dann Erstarrung und Schm. bei 240°; ll. in A., Eg., swl. in Bzl., swl. in A. Geht leicht wieder in das Anil über. — *3,5,6-Tribrom-p-oxyphthalphenylhydrazon*, $C_{14}H_7Br_3N_2O_3$ (XVII.). Aus dem Pentabromid oder dem Anhydrid in h. Eg. mit Phenylhydrazin. Gelbliche Nadeln. F. 265—266° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln.

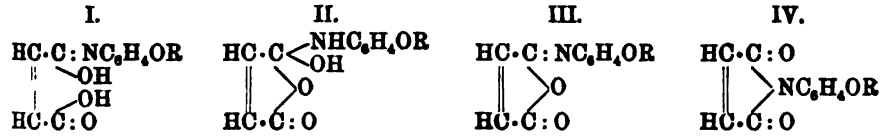
3,5,6-Tribrom-p-oxyphthalsäure, $C_8H_3Br_3O_5$ (XVIII.). Aus dem Anhydrid oder Pentabromid mit verd. Alkali. Weiße Nadeln aus Ä. Sintert bei 100°, erstarrt dann wieder und schm. bei 220°; sll. in W., Eg., A., swl. in Bzl. u. Chlf. Bildet farblose Salze. — *Saurer Methylester*, $C_9H_5Br_3O_5$ (XIX. oder XX.) Aus dem Anhydrid mit Methylalkohol u. kons. H_2SO_4 bei kurzem Erwärmen. Weiße Nädelchen aus A. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid über; ll. in A., Ä., Eg., swl. in Bzl. — *Dimethylester*, $C_{10}H_7Br_3O_5$ (XXI.). Aus der S., dem sauren Ester oder mit dem Pentabromphthalid; am besten aus letzterem durch Kochen mit Methylalkohol. Prismen oder dicke Nadeln von rhombischem Habitus. F. 148°; ll. in Methylalkohol und Eg., swl. in Bzl. Farblos l. in Alkalien. — *Acetylverb.* des Esters. Blättchen aus Eg. F. 124°. (LIEBIGs Ann. **361**. 218—50. 19/6. [13/3.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

Mario Betti und **Mario Mayer**, *Optische Spaltung der α-Aminophenylessigsäure.* (Vgl. BETTI, Gaz. chim. ital. **37**. II. 5; C. **1907**. II. 992; EHRLICH, Biochem. Ztschr. **8**. 438; C. **1908**. I. 1632; E. FISCHER, WEICHHOLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1286; C. **1908**. I. 2038.) Die Vff. haben gefunden, daß man die optische Spaltung leicht mit *d-Camphersulfosäure* u. mit *d-Bromcamphersulfosäure* durchführen kann. Beide Methoden ergänzen sich gegenseitig, mit der ersten kann man die linksdrehende, mit der zweiten die rechtsdrehende Säure in guter Ausbeute erhalten. — Aus einer kochenden Lsg. von 6,5 g roher Aminosäure und 10 g d-Camphersulfosäure in 60 ccm W. entstehen fast farblose, trimetrische, stark lichtbrechende Kry-

Digitized by Google

stalle, $C_{13}H_{25}O_8NS$, die bei 210—212° unter Zers. schmelzen; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = — 44,07°; die Krystalle geben mit NaOH perlmutterglänzende Schuppen oder dünne, abgeplattete Nadeln der linksdrehenden Säure, $C_8H_9O_2N$, vom F. über 305°; $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = — 111,02°. Die Mutterlauge lieferte wenig rechtsdrehende Säure von $[\alpha]_D$ = + 112,18°. — Mit d-Bromcamphersulfosäure entsteht das Salz $C_{13}H_{24}O_6NBrS + 3H_2O$, Krystalle (aus W.), schm. im Krystallwasser bei 65°, werden unter Wasserverlust fest und schm. wieder bei 200—210° unter Zers. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = + 85,94°; die mit NaOH abgeschiedene Säure zeigte $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. = + 110,60°. Aus der Mutterlauge wurde linksdrehende Säure gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2071—73. 27/6. [Mai.] Istit. di Studi superiori. Florenz.) BLOCH.

Arnaldo Piutti, *Malein- und Fumarderivate der p-Aminophenole.* Maleinsäureanhydrid liefert mit p-Aminophenolen in Bzl.-Lsg. die entsprechenden substituierten Aminosäuren, die gelb gefärbt sind u. bei Ersatz des Phenolhydroxyls durch Alkyl in wss., alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung geben. Demgemäß kommt ihnen wohl Enolformel I. zu statt der früher (Gaz. chim. ital. **33**. II. 33; C. **1903**. I. 1131; II. 996) angenommenen Konstitution II. Beim Schmelzen von Maleinsäureanhydrid,

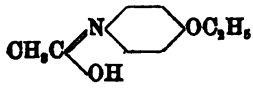


bezw. der S. mit p-Aminophenolen entsteht auch bei niederer Temp. (125—130°) außer den geringen Mengen der Malein-, bezw. Fumaramate der Aminophenole als Hauptprod. die *Fumardiamide* der Formel $ROC_6H_4HNCOCH:HCCONHC_6H_4OR$, oder (weniger wahrscheinlich) der Formel: $\overline{OCCH:CHC}(NHC_6H_4OR)_2$. Die bevorzugte s. Formel sieht auch die Möglichkeit einer Umwandlung in die Enolform $(ROC_6H_4N:)(OH)C\cdot CH:CHC(OH)(:NC_6H_4OR)$ vor, und tatsächlich können auch diese Amide in 2 Formen, einer weißen und einer gelben, auftreten. So krystallisieren sie aus A. in weißen Blättchen, während beim Verdunsten sehr konz. Chlf.- oder Bzl.-Lsgg., sowie beim Abkühlen w. Lsgg. in fl. Fettsäuren (Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure) und auch aus Phenol sich gelbe Krystalle gleicher Zus. und gleicher Eigenschaften abscheiden. Die weiße Form geht beim Zerreiben im Mörser bereits in die gelbe Form über, die ihrerseits durch Fällen der k., konz. H_2SO_4-Lsgg. die weiße zurückbildet: demnach handelt es sich bei diesen beiden Formen um physikalische, enanthiotropische Modifikationen. Daß es sich hierbei um Fumarsäurederivate handelt, folgt daraus, daß dieselben Verbb. von LUIGI D'EMILIO JUN. durch Erwärmen von sauren und neutralen Fumaraten von Aminophenolen erhalten wurden.

Die in Bzl.-Lsg. (s. o.) aus Maleinsäureanhydrid erhaltenen gelben SS. verwandeln sich beim Erwärmen nicht in die entsprechenden Imide, sondern geben, bereits beim einfachen Erhitzen ihrer alkoh. Lsgg. im Autoklaven auf 140—150°, die Fumardiamide. Zur Darst. der *Imide der Aminsäuren* erwärmt man letztere in Acetonlsg. bei Ggw. von $POCl_3$ u. besonders CH_3COCl. Diese in fast theoretischer Ausbeute erhaltenen weißen Imide sind sehr beständig, können z. B. längere Zeit in aromatischen KW-stoffen erhitzt und z. B. in geschm. Paraffin auch bei 360° gehalten werden, ohne sich zu zers. Dagegen liefern sie, längere Zeit geschm., in einem trockenen CO_2-Strom bei 130—140°, gelbe, flüchtige Isomere von höherem F., die auch aus den entsprechenden Maleinaminsäuren durch Erhitzen auf 170—180° in einem trocknen CO_2-Strom erhalten werden können. Bei diesen Imiden handelt

Digitized by Google

es sich offenbar um chemisch isomere Körper der s., bezw. as. Formel, die als Maleinsäurederivate angesichts ihrer Flüchtigkeit und ihrer Rückverwandlung in Maleinaminsäure anzusehen sind. Im Hinblick auf die Unterss. von HOOGEWERFF (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 12; **13**. 93) würde den weißen Imiden die as. Formel III., den gelben flüchtigeren Imiden die s. Formel IV. zukommen. Die gelben Imidisomeren lösen sich in Alkoholaten zu einer kaum gelbgefärbten Fl., die weißen Imide geben dagegen eine intensive Violettfärbung, wobei Verbb. vom Schema: $C_4H_2O_2N \cdot C_6H_4OR \cdot C_nH_mOM'$ entstehen. Die gelben Imide lassen sich schließlich auch aus den gelben Aminsäuren in Toluol oder Xylol beim Erhitzen mit P_2O_5 (aber nicht $POCl_3$ und CH_3COCl) gewinnen. Acetanhydrid zers. die Maleinaminsäuren in Maleinsäureanhydrid und Acetylderivate der Aminophenole. Das gelbe Phenacetin der p-Äthoxyphenylmaleinaminsäure nebenstehender Formel enthielt noch als Verunreinigung eine gelbe Verb., F. 155—157°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 635 bis 641. 17/5. Neapel. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.



Emil Abderhalden und **Markus Guggenheim**, *Berichtigung zu: Synthese von Polypeptiden.* XXV. *Derivate des 2,5-Dijod-l-tyrosins.* Die angegebene Korrektur findet sich bereits im Ref. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1237; C. **1908**. I. 2039) eingesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1991. 13/6. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

C. Harries und **Alfred Himmelmann**, *Zur Kenntnis der Verbindungen der Citronellareihe.* Für die Verbb. der Citronellareihe sind trotz zahlreicher Unterss. die Konstitutionsverhältnisse noch nicht ganz einwandsfrei festgelegt. Nach TIEMANN und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 903; C. **96**. I. 1069) kommt dem Citronellal die Formel $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ zu u. dem Citronellol und der Citronellasäure (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2256; C. **93**. II. 860) die analogen Formeln $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ und $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 1308; C. **97**. II. 304) erteilt dem Citronellal die Zus. $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Diesel Formel wurde dann von HARRIES (HARRIES, RÖDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3327; C. **1900**. I. 196; HARRIES, SCHAUWECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2981; C. **1901**. II. 1005) experimentell begründet. — Vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2823; C. **1907**. II. 528) haben die Vff. gezeigt, daß mit Hilfe des Ozons die Konstitution der beiden Citrale durch quantitative Best. der Spaltungsprodd. ihrer Ozonide aufgeklärt werden kann. Das gleiche wurde bei den Verbb. der Citronellareihe versucht. Bei normalem Verlauf der Rk. war zu erwarten, daß die zunächst entstehenden Monozonide unter Zugrundelegung der Citronellalformel von BARBIER u. HARRIES bei Spaltung mit W. in Formaldehyd u. Ketone mit einer Kette von 9 C-Atomen, z. B. Citronellal in $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2CHO$, übergehen würden. Die drei obigen Verbb. liefern nun Ozonide, die aber zunächst nicht dem normalen Typus entsprechen. Sie lassen sich durch W. spalten; infolge der Schwierigkeit ihrer Isolierung mußte aber auf eine Reindarst. der Ketone C_9 verzichtet werden. In allen drei Fällen wurde bei der Spaltung die B. von Acetonsuperoxyd festgestellt. Die auf Grund dieser Beobachtung ausgeführte Prüfung auf Aceton ergab für die drei Verbb. das Auftreten dieses Ketons und die hierdurch veranlaßte Unters. auf β-Methyladipinsäure das V. derselben unter den Spaltungsprodd. des Citronellals und der Citronellasäure. Das Fehlen der Methyladipinsäure bei dem Citronellol ist durch die schwierige Umwandlung des zunächst gebildeten Aldehydalkohols $CHO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ in die S. zu erklären. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß die für

Digitized by Google

Aceton u. Methyladipinsäure quantitativ ermittelten Werte recht gut übereinstimmen. Das Plus an S. ist durch die schwierige quantitative Isolierung des Acetons zu erklären. Die der β-Methyladipinsäure entsprechenden Aldehyde, β-Methyladipindialdehyd u. β-Methyladipinsäurehalbaldehyd, die bei der Spaltung der Ozonide zunächst entstehen, scheinen bei dem Citronellal und der Citronellasäure ganz verschwunden zu sein. Ferner ergibt sich, daß, je negativer der Komplex wird, sich desto mehr Aceton und S. bilden.

Ozonide	Angew. g	Aceton gef. g	Aceton ber. g	Aceton %	β-Methyladipinsäure gef. g	β-Methyladipinsäure ber. g	β-Methyladipinsäure %
Citronellol	15	0,8	3,7	21	—	—	—
Citronellal	25	2,0	6,2	32	6,0	17,1	35
Citronellasäure . .	20	2,6	4,9	52	8,0	13,6	58

Auf Grund dieser Befunde sprechen die Vff. die Ansicht aus, daß die drei bisher als einheitlich angesehenen Verbb. der Citronellareihe Gemische von Verb. der Formel $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2$ . . . (Citronellareihe) u. $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2$ . . . (Rhodinareihe) sind. Die gefundenen Quantitäten Aceton u. Methyladipinsäure rühren von der n. Spaltung der Verb. der Rhodinareihe her. Es enthält demnach nach obiger Tabelle das Citronellol ca. 20% Rhodinol, das Citronellal ca. 40% Rhodinal und die Citronellasäure ca. 60% Rhodinasäure. Je saurer die den Sauerstoff tragende endständige Gruppe wird, desto unbeständiger wird die Konfiguration $CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2$ . . ., und desto mehr Neigung hat sie, sich bei ihrer Entstehung in $(CH_3)_2C:CH$ . . . umzulagern. Mit dieser Interpetation lassen sich die Widersprüche der früheren Arbeiten über Verb. der Citronellareihe erklären. — Das technische Citronellal verschiedener Herkunft scheint nicht gleichartig zusammengesetzt zu sein. — Auch die in folgendem beschriebenen Ozonide müssen als Gemische angesehen werden.

Beim Ozonisieren des Citronellals ohne Lösungsmittel wird das von LANGHELD (LIEBIGs Ann. **343**. 350; C. **1906**. I. 544) beschriebene *Citronellalozonidperoxyd*, $C_{10}H_{18}O_5$, erhalten, das durch Lösen in Essigester und Fällen mit PAe. gereinigt wird. — Schüttelt man eine äth. Lsg. dieses Peroxyds mit W. u. $NaHCO_3$, so erhält man das *normale Ozonid*, $C_{10}H_{18}O_4$, welches sich in seinen Eigenschaften wenig von ersterem unterscheidet. — Leitet man in eine Lsg. des Citronellals in CCl_4 so lange Ozon ein, bis die Fl. eine blaue Färbung annimmt, so erhält man durch Fällen mit PAe. ein *Ozonid* $C_{10}H_{18}O_6$; farbloser Sirup von stechendem Geruch aus Essigester durch PAe.; ll. in allen Lösungsmitteln außer in PAe., nicht explosiv, wird beim Erwärmen mit W. unter B. von H_2O_2 zersetzt. — Sowohl das Ozonid $C_{10}H_{18}O_5$, wie das Ozonid $C_{10}H_{18}O_6$ geben beim Erwärmen mit W. auf dem Wasserbade Aceton und β-Methyladipinsäure neben Prodd. von Aldehydcharakter.

Die nach SEMMLER dargestellte Citronellasäure liefert gleichfalls drei verschiedene Ozonide. — Leitet man in eine CCl_4-Lsg. der S. so lange Ozon, bis eine Probe der Lsg. eine Lsg. von Br in Eg. nicht mehr entfärbt, so scheidet sich das *Citronellasäureozonidperoxyd* $C_{10}H_{18}O_6$ als farbloser Sirup ab; l. in Essigester, Bzl., A., unl. in CCl_4, Ä., PAe., wenig explosiv. — Beim Waschen mit W. geht dieses Ozonid unter B. von H_2O_2 in ein *Ozonid* $C_{10}H_{18}O_5$ über. — Behandelt man eine CCl_4-Lsg. der Säure bis zur Blaufärbung der Fl. mit Ozon, so scheidet sich ein *Ozonid* $C_{10}H_{18}O_7$ als Öl aus, das nach seiner Reinigung sich in seinen Eigenschaften von dem Peroxyd nicht wesentlich unterscheidet. — Die Ozonide geben beim Erwärmen mit W. Aceton und β-Methyladipinsäure neben aldehydischen Prodd. —

Digitized by Google

Beim Ozonisieren des Citronellols in CCl_4 wird ein *Ozonid* $C_{10}H_{20}O_6$ als dickes Öl erhalten, das nicht explosiv ist und die Eigenschaft der Ozonide zeigt. — Erwärmt man dieses Ozonid mit W., so erhält man Aceton neben Prodd. von Aldehydcharakter. β-Methyladipinsäure war nicht nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2187—99. 27/6. [15/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Duval, *Konstitution einiger Diphenylmethanderivate und Darstellung einiger o-Diaminoderivate derselben Reihe.* Die Konstitution des *Monoacetyldiphenylmethans* ergibt sich aus seinem Übergang in *Benzophenon-p-carbonsäure* vom F. 194° bei der Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. Die Formel der Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure wird durch folgende Rkk. sichergestellt. o,o-Dinitro-p,p-diaminodiphenylmethan wird diazotiert, die Diazoverb. mit Kupfercyanür umgesetzt und das resultierende Dinitril verseift; hierbei entsteht die mit der fraglichen S. identische *o,o-Dinitrodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäure*. Andererseits liefert der Äthylester der letzteren S. bei der Oxydation mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. *o,o-Dinitrobenzophenon-p,p-dicarbonsäureäthylester* vom F. 131°. Die letztere Verb. erhält man gleichfalls, wenn man das *Dinitro-p,p-diacetyldiphenylmethan* durch überschüssiges Hypobromit oxydiert und die resultierende S. esterifiziert. Schließlich entsteht bei 24-stünd. Einw. von HNO_3 auf *p,p-Diacetyldiphenylmethan* in schwefelsaurer Lsg. o,o-Dinitrodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäure.

o,o-Dinitro-p,p-diacetyldiphenylmethan, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, durch Nitrieren des Diacetyldiphenylmethans mittels absol. farbloser HNO_3 bei $-10°$ in Ggw. von H_2SO_4, gelblichweiße Nadeln aus A., F. 151°, wl. in Bzl., Eg., A., unl. in Lg. *Oxim*, F. 224°. — *o,o-Diamino-p,p-diacetyldiphenylmethan*, gelbe Nadeln aus A., F. 166°, l. in A. und Aceton, wl. in Ä. und Bzl. — *o,o-Dinitrodiphenylmethan-p,p-dinitril*, $CN \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, lebhaft gelb gefärbte Krystalle, F. 195°, l. in Aceton, Bzl., Chlf., Eg., wl. in A. — *o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dinitril*, hellgelbe Krystalle aus A., F. 236°, l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — *o,o-Dinitro-p,p-diacetyldiaminodiphenylmethan*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, gelbe Krystalle, F. 229°, l. in A., Eg., unl. in Bzl., Ä., Chlf. — *p,p-Diacetyl-o,o,p,p-tetraminodiphenylmethan*, weiße Nadeln aus Wasser, F. 244°, l. in A. u. Pyridin, wl. in W., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1324—26. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew und **L. Spiro**, *Über die isomeren Modifikationen des p-Tolildioxims und über ihr Verhalten gegenüber Komplexbildung.* (XIII. Mitteilung über Komplexverbb.) (XII. Mitteilung s. S. 65.) Von den drei Modifikationen eines Dioxims $R \cdot C(:N \cdot OH)C(:N \cdot OH)R$, bildet nur die *syn*-Form charakteristische Komplexverbb. Die Vff. haben, wie bei den Benzildioximen, diese Regel auch bei den p-Tolildioximen bestätigt gefunden. Die Konfiguration *syn* dieser Substanz schm. bei 217°, die *anti* bei 225° (STIERLIN); die *amphi*-Verb. wurde durch Reduktion des Tolildioximsuperoxyds dargestellt. — Leitet man in die k. äth. Lsg. des *p-Tolualdoxims* N_2O_3 ein, so fallen glänzende Nadeln von *Tolualdoximsuperoxyd* (I.); F. 108°; unl. in KOH; wird durch Schwefelammonium zu Tolualdoxim reduziert. — Setzt man bei der Darst. das Einleiten von N_2O_3 fort, bis die Krystalle fast gelöst sind, schüttelt mit KOH u. läßt den Ä. verdunsten, so erhält man *Tolildioximsuperoxyd*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (II.); Krystalle aus Lg.; F. 142°. — Durch Behandeln der Verb. mit Zink-

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH \underset{N \cdot O \cdot O \cdot N}{\overset{\|}{\underset{\|}{}}} CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \underset{N_2O_2}{\overset{\diagdown\diagup}{}} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

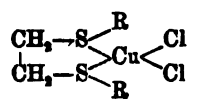
staub und Eg. in A. bei 35—40° entsteht das *amphi-p-Tolildioxim*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$;

Digitized by Google

Nädelchen aus Chlf. mit 1 Mol. Chlf., das an der Luft, rascher bei 130°, entweicht. Die Chlf.-freie Substanz sintert bei ca. 200°; F. 229—232°. In ein 200° h. Bad getaucht, schm. es sofort, erstarrt wieder und schm. dann bei 229—232° (charakteristisch für die *Dioxime der amphi*-Reihe). In wss. Alkalien ist die Verb. l.; die Hydroxylbest. nach TSCHUGAJEW-ZEREWITINOFF ergab 1,8 statt 2,0 OH. — Geht beim Erhitzen auf 200° in die *β-(anti-)Modifikation* über. — Nur die *α-(syn-)Verb. des p-Tolildioxims* (aus Tolil und Hydroxylaminchlorhydrat) liefert charakteristisch gefärbte Komplexverbb., und zwar entsteht mit Ni-Salzen ein roter Nd., mit $(NH_4)_2PdCl_4$ + Pyridin ein orangegelber, mit $FeSO_4$ + Pyridin eine rotviolette Färbung, die sich mit Chlf. ausschütteln läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2219—21. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochsch.) JOST.

L. **Tschugajew**, *Über Komplexverbindungen organischer Disulfide.* (XIV. Mitteilung über Komplexverbb.; XIII. vgl. vorsteh. Ref.) Bei Komplexverbb. mit Ringbindung kommt denjenigen die größte Beständigkeit zu, welche unter B. fünfgliedriger Ringe aus ihren Komponenten entstehen; ihnen schließen sich die sechsgliedrigen an, doch zeigen diese einen merklich geringeren Beständigkeitsgrad als die fünfgliedrigen. Das zeigt sich auch bei der B. S-haltiger Komplexverbb. aus organischen Disulfiden der Formel $R{\cdot}S{\cdot}(CH_2)_n{\cdot}S{\cdot}R'$. Die Fähigkeit zur Komplexbildung kommt hier am meisten denjenigen Disulfiden zu, bei welchen n = 2, also die beiden S-Atome durch 2 C-Atome voneinander getrennt sind, z. B. bildet die Äthylverb. $C_2H_5{\cdot}S{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}S{\cdot}C_2H_5$ mit *Cuprichlorid* die Verb. $CuCl_2, (C_2H_5)_2S_2(CH_2)_2$; ähnliche Verbb. dem Aussehen und der Zus. nach liefern Methyl-, Propyl-, Butyl-, Isoamyl- und Benzylverb., dagegen verläuft die Rk. negativ mit Verbb. wie $C_2H_5{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}C_2H_5$ (n = 0), ferner in Verbb. mit n = 1, n = 3 u. n = 5. Eine ähnliche Reihe wohlkrystallisierter bläulicher Verbb. entsteht durch Anlagerung von 1,2-Disulfiden an *Nickelrhodanid;* sie entsprechen der Zus. $Ni(SCN)_2{\cdot}2(R_2)(CH_2)_2S_2$, worin R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} und $C_6H_5CH_2$ sein kann. Disulfide mit n = 0,1,3,5 geben auch hier keine isolierbaren Komplexverbb. Auch mit Nickeljodid, NiJ_2, verbinden sich 1,2-Disulfide zu ähnlichen Komplexen. — Nach der WERNERschen Koordinationstheorie kommen diesen Verbb. Formeln mit fünfgliedrigen Ringen zu:

,



.

Abweichend von den oben erwähnten Körpern gibt $C_6H_5{\cdot}S{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}S{\cdot}C_2H_5$ keine Komplexverb. mit $CuCl_2$ und $Ni(SCN)_2$; es spielt wahrscheinlich die Natur der mit dem S in unmittelbarer Bindung stehenden Radikale eine Rolle. — Auch *Diselenide* $C_2H_5{\cdot}Se{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}Se{\cdot}C_2H_5$ geben mit $Ni(SCN)_2$ Komplexbildung, nicht aber die Verbb. $C_2H_5Se{\cdot}Se{\cdot}C_2H_5$ und $(C_2H_5)_2Se$.

Experimenteller Teil. *Verb.* $Ni(C_2H_5{\cdot}SCH_2CH_2S{\cdot}C_2H_5)_2(SCN)_2$; aus 10 g kryst. $NiCl_2$, 5 g NH_4SCN, 20 ccm W. und 3 ccm *Diäthyläthylendisulfid;* hellblaue Nädelchen oder Prismen (aus h. 80—90%ig. A.), unl. in W., zerfällt damit in die Komponenten; verliert bei 100° die Hälfte des Disulfids. — *Verb.* $Ni(CH_3{\cdot}SCH_2{\cdot}CH_2S{\cdot}CH_3)_2(SCN)_2$; ebenso aus *Dimethyläthylendisulfid* dargestellt; Krystalle (aus A.). — *Verb.* $Ni(C_5H_{11}{\cdot}SCH_2CH_2S{\cdot}C_5H_{11})_2(SCN)_2$; aus *Diisoamyläthylendisulfid*, hellblaue Blättchen. — *Verb.* $Cu(C_2H_5{\cdot}SCH_2CH_2S{\cdot}C_2H_5)Cl_2$; aus 4 g kryst. $CuCl_2$, ca. 20 ccm W., 5 ccm HCl und 2 ccm Diäthyläthylendisulfid; dunkelgrüne, fast schwarz aussehende, prismatische Krystalle, F. 113°, wird von W. sehr leicht zers.

Digitized by Google

— *Verb.* $Cu(C_4H_9 \cdot SCH_2CH_2S \cdot C_4H_9)Cl_2$; mittels *Diisobutyläthylendisulfid* dargestellt; F. gegen 115°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2222—26. 27/6. [15/6.*] Chem. Lab. d. Techn. Hochsch. Moskau.) BLOCH.

L. Tschugajew, *Über eine neue Komplexsäure.* (*Studien über Kobaltidioxime. III.*) (XV. Mitteilung über Komplexverbb.) Außer den (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3498; C. **1907**. II. 1600) beschriebenen zwei Verbindungsreihen ist nach der Koordinationstheorie noch die Existenz einer dritten Reihe vorauszusehen. Nimmt man an, daß die beiden Aminmoleküle des Kations $[Co\,2a \cdot D_2H_2]$ [worin a = Ammoniak oder Amin, $D_2H_2 = \begin{pmatrix} CH_2 \cdot C:NO— \\ | \\ CH_2 \cdot C:N \cdot OH_2 \end{pmatrix}_2$ zu setzen ist] durch zwei Säurereste X ersetzt sind, so bekommt man einen negativ geladenen Atomkomplex $[CoD_2H_2 \cdot X_2]'$, welcher keine andere Rolle als die des komlexen Anions der Säure $H[CoD_2H_2 \cdot X_2]$ spielen kann. Derartige Verbb. hat Vf. dargestellt. Am leichtesten lassen sich Salze $Me[Co(NO_2)_2D_2H_2]$ der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure gewinnen. Digeriert man das Na-Salz der Hexanitrokobaltisäure in h. W. mit Dimethylglyoxim, so bildet sich unter Entw. nitroser Dämpfe das Natriumsalz der *Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure*: $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2DH_2 = Na[CoD_2H_2(NO_2)_2] + 2NaNO_2 + 2HNO_2$. Das Salz ist ll. in W.; durch doppelte Umsetzung mit l. Metallsalzen lassen sich andere Salze leicht herstellen; starke SS. scheiden die Komplexsäure selbst ab. Letztere ist stark ionisiert, rötet Lackmus und zers. Carbonate; Leitfähigkeitsbestst. wurden von SILLER ausgeführt.

Im festen Zustande ist die S. ziemlich beständig; beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen tritt bald Geruch nach salpetriger S. auf. Bei 100—110° erfolgt schnell Zers. unter Entw. von W. u. N_2O_3; in W. tritt erst allmählich hydrolytische Spaltung ein unter Abscheidung von HNO_2. Dieser Vorgang, der sich auf dem Wasserbad in wenigen Minuten abspielt, führt zum Kobaltinitroaquodimethylglyoximin: $[Co(NO_2)_2 \cdot D_2H_2]H + H_2O = [Co(NO_2) \cdot H_2O \cdot D_2H_2] + HNO_2$. Diese Verb. ist ein Nichtelektrolyt und enthält die Nitrogruppe in fest gebundenem Zustande. — Die Beziehungen der Komplexsäure zu den beiden übrigen Reihen der Kobaltidioxime veranschaulicht Vf. durch ein Diagramm der Leitfähigkeitswerte. — In der S. kann die NO_2-Gruppe durch andere Reste ersetzt werden: $[Co(SCN)_2D_2H_2]Me$, $[CoCl_2 \cdot D_2H_2]H$, $[CoJ_2 \cdot D_2H_2]H$. — *Na-Salz der Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure* krystallisiert aus A. — $NH_4[Co(NO_2)_2 \cdot D_2H_2] + H_2O$, durch Umsetzung mit NH_4Cl; bräunlichgelbe Nädelchen aus h. W. Verliert das W. bei 100°. — In gleicher Weise erhält man das *Äthylammoniumsalz*, $[Co(NO_2)_2(C_4H_7N_2O_2)_2]H, NH_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$; Krystalle aus h. W. — *Diisobutylammoniumsalz*, $[Co(NO_2)_2(C_4H_7N_2O_2)_2]H, NH(C_4H_9)_2$; kleine, bräunliche Nädelchen aus h. W.; l. in W. und A., namentlich in der Wärme.

Kobaltidinitrodimethylglyoximinsäure, $[Co(NO_2)_2(C_4H_7O_2N_2)_2]H + H_2O$, aus einer (5—10%) Lsg. des Na-Salzes durch HCl; mkr., dicke, hexagonale Täfelchen oder kurze Prismen; swl. in W. und A., läßt sich aus diesen Mitteln nicht unzers. umkrystallisieren. Unverändert kann man sie aus konz. wss. Lsg. durch HCl abscheiden. Nach längerem Verweilen der Komplexsäure im Thermostaten bei 25° nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab; diese unter Abspaltung von HNO_2 verlaufende Hydrolyse läßt sich mit Hilfe des KJ-Stärkereagens deutlich verfolgen. — Erwärmt man die S. mit W., so geht sie zunächst mit bräunlicher Farbe in Lsg., und dann findet Ausscheidung eines dunkelbraunen, krystallinischen Nd. statt. Das so erhaltene *Kobaltinitroaquodimethylglyoximin*, $[Co(NO_2) \cdot H_2O \cdot (C_4H_7O_2N_2)_2]$, krystallisiert aus essigsäurehaltigem W.; zeigt bei 100° keinen Gewichtsverlust; gibt beim Destillieren mit KOH keine flüchtige Base ab; leitet den elektrischen

Digitized by Google

Strom fast garnicht; die wss. Lagg. zeigen keine Rk. des NO_3-Ions. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2226—32. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Inst d. Kais. Techn. Hochsch.)

JOST.

P. Bertolo, *Über neue Reduktionsprodukte des Artemisins.* E. RIMINI hat in der Sitzung der Società Chimica di Roma vom 12. Januar 1908 behauptet, daß die bisherigen Unterss. über das Artemisin noch nicht genügend erwiesen hätten, daß es denselben Kern wie Santonin enthält. Nach RIMINI sind die Kerne von Santonin und Artemisin identisch, letzteres enthält jedoch ein Hydroxyl anstatt H; die Formeln lauten also: $CH_2C:HC\cdot CO$ — bezw. $CH_2C:(OH)C\cdot CO$. — Vf. hält auf Grund seiner Arbeiten (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **11**. I. 486; C. **1902**. II. 369) für sichergestellt, daß das Artemisin denselben Ring wie Santonin aufweist. Eine alkoh. oder phenolische OH-Gruppe kann Artemisin entgegen RIMINI nicht enthalten, da es kein Acetyl- oder Benzoylprod. liefert; ferner gibt es mit Zinkpulver + Essigsäure nach Vf. u. RANFALDI (Gaz. chim. ital. **35**. II. 235; C. **1905**. II. 1028) ein Dehydropinakon (Artemison, Oxysantonon), das weder ein Phenylhydroxyl, noch eine Ketongruppe enthält. Nach neueren Unterss. vom Vf. gibt Artemisin mit HJ u. rotem P eine der Artemisinsäure (Vf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **12**. II. 273; C. **1903**. II. 1376) ähnliche *Säure*, Nadeln (aus sd. W.), F. 98—99°, b) mit Natriumamalgam eine andere *Säure*, Krystalle (aus Essigsäure), F. 170°, c) mit Chromohydrat oder mit noch schlechterer Ausbeute mit Ferrohydrat eine noch eine Lacton- und Ketongruppe enthaltende *Verb.*, F. 170°, wie Santonin am Licht sich gelb färbend u. mit H_2SO_4 u. $FeCl_3$ sich violett färbend. Das *Hydrason* des *Artemisins* gibt nicht Natriumamalgam einen sauren N-haltigen *Körper*, Krystalle (aus verd. Essigsäure). F. 116°. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 554—59. 6/6.)

ROTH-Cöthen.

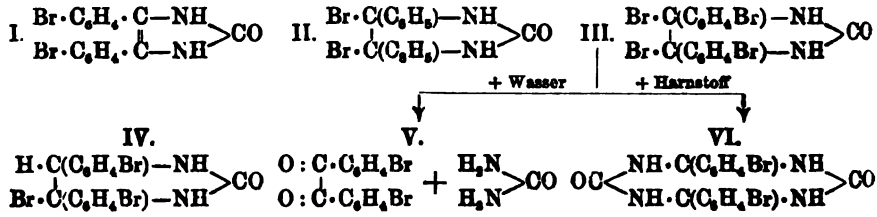
L. Marchlewski und **J. Retinger**, *Zur Kenntnis des Hämopyrrols.* Bei erneutem Studium der Rk. zwischen Hämopyrrol u. Diazoniumsalzen ergab sich, daß das Hauptprod., übereinstimmend mit früheren Befunden, der Formel $C_{20}H_{22}N_2Cl$ entsprechend zusammengesetzt ist. Außer diesem erhält man drei andere Prodd.: eine schön krystallisierende rubinrote Substanz, eine Substanz (in geringer Menge), deren Chlorhydrat in grünen Nädelchen krystallisiert, u. eine in rotvioletten Nadeln krystallisierende. Danach ist das Hauptprod. des Hämopyrrols in der Regel ein Pyrrolhomologes von der Formel $C_8H_{13}N$ (nicht $C_7H_{11}N$). Die Inhomogenität des Hämopyrrols (vgl. KÜSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2017; C. **1907**. II. 70.) wird durch diese Resultate gestützt.

Experimenteller Teil. Bei der bereits früher beschriebenen Art der Behandlung des Hämopyrrols mit Benzoldiazoniumchlorid wurden nach 24-std. Stehen die aus der äth. Lsg. abgeschiedenen Krystalle abfiltriert, das Filtrat durch Dest. konzentriert. Durch fraktionierte Krystallisation wurden erhalten aus 50 g Hämin 3,67 g von den im Ä. swl. Krystallen (Prod. I), 0,21 g rubinroter Krystalle (Prod. II) 0,040 g eines Mischprod. u. 0,0322 g der grünen Nadeln (Prod. III); sämtlich im ungereinigten Zustande gewogen. — Prod. I. ist in der Regel der Hauptsache nach *Hämopyrroldisazodibenzolchlorhydrat.* Aus sd. A. oder aus A. u. Ä. braunrote Nadeln mit Metallglanz (monoklin oder triklin) F. 233°. Zus. $C_{32}H_{32}N_5Cl$. Durch Alkaliwrkg. zers. unter B. des freien Azofarbstoffes, das aus verd. Ä. ziemlich leicht krystallisiert. Spektroskopische Unters. des freien Farbstoffes in äth. Lsg. konz. 1 ccm = 0,00005 g. Absorption des Rots bis λ 732, Band λ 563,5—471. — Konz. 1 ccm = 0,00003 g Absorption des Rots bis λ 733. Band I. λ 557—530,5, II. λ 519—495. Endabsorption von λ 405 an. Konz. 1 ccm = 0,00002 g Absorption des Rots bis λ 736. Band I. λ 548,5—536,5. II. λ 516—501,5. Konz. 1 ccm = 0,000015 g Band I. λ 548—540,5, II. 514—503. Das Hydrochlorid verursacht im

Digitized by Google

Spektrum nur ein Band auf der Thalliumlinie. Die komplexen Metallsalze des Hämopyrrols entstehen beim Mischen der sd. alkoh. Lsg. mit der alkoh. wss. Lsg. der Salze. Kupferacetatsalz (blau). Absorption des Rots bis λ 720. Konz. 1 ccm = 0,000091 g. Band I. λ 612—562, II. λ 587—582. Uranacetatsalz (blau). Konz. 1 ccm = 0,0$_5$14 g Absorption des Rots bis λ 689. Band λ 650,5 bis 522,5. Endabsorption bei ca. λ 400. Konz. 1 ccm : 0,00004 g. Band λ 587—581. Prod. II. Aus Chlf. u. A. rubinrote rhombische Krystalle. F. 268°. In Chlf. l. mit blauvioletter Farbe, swl. in A. u. Ä. Zus. $C_{33}H_{27}N_5O_2$ (mit Vorbehalt!) Falls die Substanz Cl als konstituierender Bestandteil enthält, berechnet sich die Formel zu $C_{32}H_{31}N_6Cl$. H nach der Konzentration Band I. λ 571,5—556, λ 563,5—559,0, Band II. λ 531,5—511,0, λ 524,0—516,5. Kupferacetatsalz. Je nach der Konzentration: Band I. λ 605,0—572,5, λ 602—574. Bei der Konzentration, bei der Band I kaum sichtbar ist, tritt Band II λ 496—475,5 auf. Uranacetatsalze. Je nach der Konzentration Band I. λ 606,5—571, λ 603—574,5, λ 595,5—576, λ 588 bis 580 (sehr matt). Bei letzterer Konzentration Band II. λ 492,5—472, bei weiterer Verdünnung verschwindet Band I u. Band II hat λ 491—476. Das Prod. II. hat auch im Ultraviolett ein charakteristisches aus zwei Bänden bestehendes Spektrum. Die Natur des Prod. II. ist noch unklar. — Prod. III. krystallisiert in Form des Chlorhydrates in schönen grünen Nadeln. F. noch nicht bei 300°. Ziemlich ll. in w. A. swl. in Ä. In äth. Lsg. Band I. λ 601—573, Band II. λ 560—536. — Prod. IV. wird vom Prod. I. getrennt durch Lösen des ersteren in k. Chlf. Die Lsg. wird mit PAe. versetzt, wobei Prod. IV. in amorphen Flocken niedergeschlagen wird. Aus sd. A. dunkelrotbraune Säulen. F. 185—186°. Zus. C 65,59%, H 6,69%, N 14,82%, Cl 9,10%. Äth. Lsg. zeigt je nach der Konzentration Band λ 562—454, λ 548—481. Bei weiterer Verdünnung spaltet sich das Band. Band I. λ 547—539, Band II. 519—496. Kupferacetatsalz (blauviolett). Uranacetatsalz. Je nach der Konzentration Band λ 643—519,5, λ 623—541. Bei stärkeren Verdünnungen wird dieses Band gespalten: Band I. 611—593,5, II. λ 586,5—578,5. (Biochem. Ztschr. **10**. 437—453. 23/6. [14/5.].) ROSA.

Heinrich Biltz, *Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons.* (I. Mitteilung.) (Bearbeitet mit **Ch. Rimpel**.) Die Darst. des Bisbromphenylglyoxalons (I.) aus Diphenylglyoxalon gelingt nur unter gewissen Umständen. In vorliegender Arbeit wurde der Mechanismus der Bromierung folgendermaßen aufgeklärt. Diphenylglyoxalon addiert zunächst an der Doppelbindung 4,5 zwei Br-Atome unter B. von II., das seinerseits leicht unter Aufnahme von Br in III. übergeht; durch den bei der Bromierung entstandenen HBr werden leicht die an Stellung 4,5 stehenden Br-Atome durch HBr ersetzt unter B. von IV.; dies schließlich verliert beim Erwärmen auf 100° HBr und geht in I. über. Versucht man, IV. direkt aus A. oder Eg. zu krystallisieren, so erfolgt häufig ausgiebige Spaltung zu Dibrombenzil u. Harnstoff, wobei Reste von freiem Br als Oxydationsmittel wirken. Die Stellung der Br-Atome im Bisbromphenylglyoxalon wird dadurch bewiesen, daß es bei der Oxydation mit



Chromsäure in Eg. den Bis-p-brombenzoylharnstoff, der mit Alkalien zur p-Brom-

Digitized by Google

benzoesäure verseift werden konnte, und bei der Oxydation mit HNO_3 quantitativ p-Dibrombenzil (vgl. folgendes Ref.) liefert.

Bis-p-bromphenylglyoxalon, $C_{15}H_{10}ON_2Br_2$ (I.); Beim Kochen von Diphenylglyoxalon mit Br und Chlf. scheidet sich ein hellbräunlicher Krystallbrei ab; das Filtrat enthält neben sehr wenig Bisbromphenylglyoxalon noch etwas Dibrombenzil und Bis-p-bromphenylacetylendiurein. Das Rohprod. ist ein lockeres Anlagerungsprod. von 1 Mol. HBr und 1 Mol. Bisbromphenylglyoxalon; durch Verreiben mit h. W. oder besser durch Erhitzen auf 100—120° wird es leicht gespalten. Aus 50 Tln. A. entstehen farblose, flache, rechteckige Tafeln, bezw. flache Prismen, F. 328° (K. Th.), Ausbeute $5^1/_2$—$6^1/_2$ g aus 5 g Diphenylglyoxalon und 12 g Br; etwa beigemengtes Dibrombenzil (gelbe Nadeln), das sich stets bildet, wenn das Rohprod. nicht von Br oder HBr befreit war, wird durch sd. Bzl. entfernt. Das Prod. ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von sd. A. (Löslichkeit ca. 2,0) u. sd. Eg. (Löslichkeit ca. 3,1) swl. oder unl.; in h. A. ist es nach Zugabe von KOH oder NaOH ll. unter Salzbildung; beim Verdünnen solcher Lsg. mit W. fällt das Bisbromphenylglyoxalon wieder aus; fl. Stickstoffdioxyd u. kons. HNO_3 lösen es leicht unter Oxydation u. quantitativer Spaltung zu Dibrombenzil; analog wird das nicht bromierte *Diphenylglyoxalon* durch HNO_3 oder Natriumnitrit in kons.-schwefelsaurer Lsg. zu *Benzil* gespalten. Aus Eg. krystallisiert das Bisbromphenylglyoxalon mit 1 Mol. Essigsäure unter B. von Nädelchen. — Diacetat, $C_{19}H_{14}O_5N_2Br_2$, B. durch mehrstdg. Kochen von Bisbromphenylglyoxalon mit Essigsäureanhydrid; rhombische Tafeln, F. nach dem Umkrystallisieren aus A. 192—193° (K. Th.), Ausbeute fast quantitativ; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Ä., Lg. und k. A.; mit alkoh. KOH wird es leicht zum Ausgangsstoff zurückverseift.

Bis-p-bromphenylglyoxalon-4,5-dibromid, $C_{15}H_{10}ON_2Br_4$ (II.). B. beim vorsichtigen Vermengen von einem Gemisch von Bisbromphenylglyoxalon mit Eg. und Br bei ca. 40° in fast quantitativer Ausbeute; u. Mk. gelbe, rechteckige Täfelchen oder Nädelchen; mit W., besonders mit w., wird leicht Br abgespalten. Mit Aceton zerfließt das Prod., in Ä. ist es sll., l. in Chlf. und Bzl., swl. in Lg., in A. l. unter Umsetzung. Beim Verreiben mit W. setzt es sich unter Abspaltung von HBr wahrscheinlich zu dem Glykol um, das sich in Eg.-Lsg. erst farblos löst, sich dann aber unter Gelbfärbung teilweise zu Dibrombenzil und Harnstoff spaltet, welch letzterer sich mit dem nicht gespaltenen Glykol zum Bisbromphenylacetylendiurein (vgl. V. und VI.) kondensiert; mit w. A. und auch beim Verreiben mit NaOH geht dieselbe Umsetzung vor sich, in letzterem Fall zuweilen unter B. von *Bisbrombenzoylharnstoff* als Hauptprod. Beim Krystallisieren aus Eg. spaltet Bisbromphenylglyoxalondibromid zum Teil Br ab und gibt ca. $^1/_3$ der angewandten Menge Bisbromphenylglyoxalon, daneben Dibrombenzil und Bisbromphenylacetylendiurein.

4,5-Bis-p-bromphenyl-4-brom-2-oxotetrahydroglyoxalin, $C_{15}H_{11}ON_2Br_3$ (IV.). Dieser Zus. entspricht dem Rohprod. von der Darst. des Bisbromphenylglyoxalons; rein wurde die Verb. beim Sättigen einer Lsg. von Bisbromphenylglyoxalon und Br in Chlf.-Lsg. mit HBr u. Trocknen im Vakuumexsiccator neben angefeuchtetem KOH und kons. H_2SO_4 erhalten; hellbräunliche Prismen, die sich bei ca. 240° nach vorherigem Sintern zu zersetzen beginnen. Beim Kochen mit Xylol, Eg., A. oder Ä. spaltet sich HBr ab (s. oben). — *4,5-Diphenyl-4-brom-2-oxotetrahydroglyoxalin*, $C_{15}H_{13}ON_2Br$. B. am besten durch Sättigen eines Gemisches von Diphenylglyoxalon u. Chlf. bei Zimmertemp. mit trockenem HBr; aus der resultierenden, klaren Lsg. sondern sich beim Kühlen mit Eis u. Zugabe von Lg. farblose Prismen ab; Ausbeute: 2,3 g aus 2 g Diphenylglyoxalon; sll. in A. und Aceton, ll. in Ä. und Chlf., unl. in Bzl. und Lg.; mit k. W. spaltet es bald, mit w. sofort HBr ab. — *Bis-p-brombenzoylharnstoff*, $C_{15}H_{10}O_3N_2Br_2$. B. durch Versetzen einer sd. Lsg. von Bisbromphenylglyoxalon in Eg. mit einer h. Lsg. von Chromsäureanhydrid in Eg. oder

Digitized by Google

bei der Oxydation mit Natriumhypobromit. Aus Eg. (Löslichkeit bei Siedehitze ca. 0,5) umkrystallisiert, lange verfilzte Nadeln, F. 250° (K. Th) bei schneller, 245 bis 247° (K. Th.) bei langsamer Temperatursteigerung, nicht ganz scharf u. unter Zers. Dabei bildete sich p-Brombenzonitril (vgl. SCHÖPFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3437; C. **91**. I. 63); in den üblichen Lösungsmitteln ist er swl. oder unl., ll. in Nitrobenzol. Durch Erwärmen mit alkoh. KOH-Lsg. wird er leicht unter B. von *p-Brombenzoesäure* verseift.

Bei der Reduktion von Bisbromphenylglyoxalon mit Natrium und Alkohol entsteht entsprechend anderen Beobachtungen (vergl. STEPANOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4056; C. **1907**. I. 300) unter Ersatz des Br durch H und Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen in Stellung 4 und 5 des *4,5-Diphenyl-2-oxotetrahydroglyoxalins*, über das demnächst näher berichtet werden soll. Aus Eg. krystallisiert, F. 292—293° (K. Th.), Ausbeute fast theoretisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1754—60. 23/5. [9/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Über die Bromierung des Diphenylglyoxalons.* (II. Mitteilung.) Bei der Bromierung in Eg.-Lsg., die von **Edlefsen** vorgenommen wurde, resultierte Dibrombenzil und aus der Mutterlauge Bisbromphenylacetylendiurein, dem, wie die Fortsetzung der Unters., an der sich **Ch. Rimpel** beteiligte, ergab, ein zweiter Stoff beigemengt war, der neuerdings (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1379; ANGELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 311; C. **1908**. I. 2101 u. 1836) als 5,5-Bis-p-bromphenylhydantoin aufgeklärt wurde.

p,p-Dibrombenzil, $C_{14}H_8O_2Br_2$; B. durch Kochen einer Lsg. von Diphenylglyoxalon und Br in Eg. und Zufügen von W. Aus Bzl. flache Nadeln mit abgeschrägtem oder dachförmigem Ende, F. 228—229° (k. Th.), Ausbeute ca. 5½ g aus 5 g Diphenylglyoxalon und 20 g Br; in sd. A., Aceton, Chlf., Essigester swl., etwas mehr in sd. Eg. (Löslichkeit 2,2, bei Zimmertemp. ca. 0,05) und in Essigsäureanhydrid; relativ am reichlichsten, aber auch swl. in sd. Bzl. und dessen Homologen; etwas l. in sd. verd. NaOH; l. in Br, ohne sich zu verändern. — Bei der Einw. von Br auf Benzil oder Benzoin blieb ersteres unverändert, letzteres wurde zu Benzil oxydiert; beim Zusatz von Harnstoff bildet sich Bisbromphenylacetylendiurein. — Beim Kochen einer Probe von Dibrombenzil mit wasserfreiem A. und etwas KOH oder NaOH (vgl. LIEBERMANN, HOMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1975 [1879]) färbt sich die Fl. bald blau, dann violett und schließlich braun; auf Zusatz von wenig W. erhält man eine rote Lsg., die auf weiteren Wasserzusatz matthellrot wird; beim Ansäuern fällt ein heller Nd. aus, der sich im Alkaliüberschuß wieder löst; nimmt man 94%ig. A., so erhält man zunächst ebenfalls eine blaue Lsg., die aber beim Einkochen vorübergehend grünlich, dann gelbbraun und auf Wasserzusatz farblos wird; beim Ansäuern fällt ein farbloser Nd. aus. — Wird eine sd. alkoh. Lsg. von Dibrombenzil mit etwas wss. oder alkoh. KOH- oder NaOH-Lsg. (vgl. SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 865 [1885]) versetzt, so tritt bei weiterem Kochen nach ca. ¼ Minute Entfärbung, dann tiefe Blaufärbung ein, die schließlich purpurrot wird; auf Zusatz von W. trübt sich die Lsg. und bleibt mattpurpurfarben; p-Dichlorbenzil färbt nach HANTZSCH und GLOWER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1520; C. **1907**. I. 1697) bei der gleichen Rk. purpurrot. Beim Stehenlassen von Dibrombenzil mit alkoh. KOH-Lsg. bildet sich langsam eine gelbe Lsg., aus der sich beim Ansäuern ein langsam erstarrendes Öl abscheidet. — Bei der Oxydation des Dibrombenzils mit Chromsäureanhydrid in Eg. bildet sich quantitativ *p-Brombenzoesäure*, wodurch die p-Stellung der Br-Atome erwiesen wird.

Bis-p-bromphenylacetylendiurein, $C_{16}H_{12}O_2N_4Br_2$ (Formel VI. auf S. 420) scheidet sich aus der Eg.-Mutterlauge des Dibrombenzils auf Zusatz von W. ab in einer Ausbeute von 3—4 g; durch Verreiben mit NaOH, Verdünnen mit sd. W. und

Digitized by Google

Absaugen wird es von dem beim Ansäuern des alkal. Auszuges ausfallenden *5,5-Bis-p-bromphenylhydantoin* (ca. 1 g) gereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eg. zers. sich das Diurein beim Erhitzen auf 360° nach 1—2 Minuten unter Dunkelfärbung, bei sehr langsamer Temperatursteigerung wurden niedrigere Zersetzungsprodd. gefunden. Die Krystallform wechselt mit den Bedingungen der Abscheidung; bei schneller Krystallisation erhält man Büschel von Krystallfäden, bei langsamerer elliptische oder lanzettliche Blättchen, bei langsamer Tafeln mit schräger oder dachförmiger Endigung; vielfach ist Zwillings- und Vierlingsbildung zu beobachten; häufig sehen die Krystalle getrübt aus und zeigen Risse; aus Br-haltigem Eg. krystallisiert es in gelben bis gelbroten Krystallen, die viel Brom eingeschlossen halten; derbe Krystalle werden erst bei 125° farblos. Es läßt sich nicht acetylieren; gegen H_2SO_4, Natriumnitrit, KOH und Br ist es sehr beständig; rauchende HNO_3 dagegen löst es unter lebhafter Einw.

Die Erklärung des Vorganges bei der Bromierung ist aus dem vorstehenden Referat zu ersehen. Bemerkt sei, daß, während Benzil und Harnstoff sich nur schwer zum Diphenylacetylendiurein kondensieren, die B. des Bisbromdiphenylacetylendiureins wesentlich leichter vor sich geht, was Vf. darauf zurückführt, daß das durch Eintritt von zwei Br-Atomen stärker saure Dibrombenzil, bezw. Bisbromphenylglyoxalondibromid sich leichter mit dem basischen Harnstoff umsetzt. Hieraus erklärt sich seine B. bei zahleichen Umsetzungen, bei denen Harnstoff, Brom und benzilähnliche Stoffe in Rk. kommen; so bildet es sich 1. aus *Dibrombenzil* und *Harnstoff*, 2. aus *Bisbromphenylglyoxalon*, Harnstoff und Brom, 3. aus *Diphenylglyoxalon*, Harnstoff und Brom, 4. aus *Benzoin*, Harnstoff und Brom, und zwar auf diese Weise am bequemsten, 5. aus *Benzil*, Harnstoff und Brom in Eg.-Lsg. — Verss. über die Spaltung des Bisbromphenylglyoxalons in Ggw. von W. und Halogenwasserstoffsäure zeigten, daß eine Spaltung zu Dibrombenzoin und Harnstoff nicht zu erzielen ist; es spaltet sich nur, wenn Br oder andere oxydierende Mittel zugegen sind, die die B. von Dibrombenzil ermöglichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1761—67. 23/5. [9/5.] Kiel. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

Otto Flaschner und **Basil Mac Ewen**, *Die gegenseitige Löslichkeit von 2-Methylpiperidin und Wasser.* Im Anschluß an die Unters. der N-alkylierten Piperidine (FLASCHNER, Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 493; C. **1908**. I. 2042) wurde die Löslichkeitskurve für *2-Methylpiperidin* (Darst. nach LADENBURG, LIEBIGs Ann. **247**. 5) und *Wasser* bestimmt. Hierbei wurde der vollständige Löslichkeitsring im Koordinatensystem Temp.-%-Gehalt an Base erhalten. Die untere kritische Lösungstemp. ist 79,3° (19,4%), die obere 227° (20,1—28,3%); für 72,3% Base liegt die Lösungstemp. bei 165°, die Lsg. mit 6,8% Base bleibt bis 170° homogen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 119. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1000—1003. Juni. London. Univ. College.) FRANZ.

Fritz Pregl, *Über die Eihäute von Scyllium stellare Günth. und ihre Abbauprodukte.* Die elementare Zus. der Eihäute von *Scyllium stellare* ist C 53,92%, H 7,33%, N 15,08%, S 1,44%. Ist in W., A., Ä., Bzl. usw. unl. In konz. Mineralsäuren lösen sie sich beim Erwärmen. Gibt die Xanthoprotein-, MILLONsche-, RHODEsche Rkk., hingegen ist die Rk. nach LIEBERMANN und MOLISCH negativ. Wird von 33%ig. NaOH selbst in der Siedehitze nicht angegriffen; nach längerer Digestion mit 5%ig. NaOH bei Wasserbadtemp. erfolgt vollständige Lsg., daraus beim Neutralisieren flockiger Nd.; aus dem Filtrat ist durch Sättigen mit Ammoniumsulfat eine weitere Fällung zu erhalten. In Pepsinsalzsäure, wie in alkal. Pankreatinlsgg. keine sichtbare Veränderung. — 100 g wasser- und aschefreie Substanz ergaben bei der Hydrolyse: Glycin 2,6 g, Alanin 3,2 g, Leucin, Isoleucin 5,8 g,

Digitized by Google

Prolin 4,4 g, Phenylalanin 3,3 g, Asparaginsäure 2,3 g, Glutaminsäure 7,2 g, Tyrosin 10,6 g, Lysin 3,7 g, Arginin 3,2 g, Histidin 1,7 g, Tryptophan vorhanden, Cystin?. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 1—10. 11/6. [10/4.] Graz. Inst. f. med. Chem. d. Univ.)
RONA.

Hans Buchtala, *Elementaranalyse der Eihäute von Scyllium stellare, Pristiurus melanostomis und Scyllium canicula und Verteilung des Stickstoffs in denselben.* Die Elementaranalyse der *Eihaut* von *Scillium stellare* ergab C 53,92%, H 7,33%, N 15,08%, S 1,44%, die von *Pristiurus melanostomis* C 51,45%, H 6,61%, N 14,33%, S 1,52%, die von *Scillium canicula* C 53,64%, H 6,49%, N 14,23%, S 1,33%. Der Schwefel ist in folgenden Mengen in Form von Cystin in den drei Eischalenarten (beziehungsweise) vorhanden: 0,44%, 0,60%, 0,42%. Doch gelang es in keinem Falle, Cystin in Substanz zu erhalten. Die Verteilung des N zeigt folgende Tabelle (eingeklammerte Zahlen: % des Gesamt-N; nicht eingeklammerte: % des N auf die Substanz bezogen):

	NH_2-N	Melanin-N	Monoamino-N	Diamino-N
Scyllium stellare	0,7	0,08	10,96	2,17
	(5,09)	(0,56)	(79,66)	(15,78)
Pristiurus melanostomis . .	0,75	0,02	9,70	4,20
	(5,13)	(0,14)	(66,45)	(28,78)
Scillium canicula	0,64	0,04	9,21	4,41
	(4,49)	(0,24)	(64,19)	(30,75)

(Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 11—17. 11/6. [10/4.].) RONA.

P. A. Levene und **J. A. Mandel**, *Über die Konstitution der Thymonucleinsäure.* Vff. haben frühere (LEVENE, Amer. Journ. Physiol. **12**. 213; C. **1905**. II. 264) Unterss. über die intermediären Prodd., die bei der hydrolytischen Spaltung der Nucleinsäure entstehen, fortgesetzt. Die Resultate haben einige Beweise dafür beigebracht, daß die Nucleinsäure aus einfacheren Komponenten zusammengesetzt ist, die je aus einer Phosphorsäure, einem Kohlehydrat u. einer Base bestehen. Diese Komplexe binden sich in der Weise, daß sie eine Polyphosphorsäure bilden. Die Base ist wahrscheinlich mit der Zuckergruppe in glucosidartiger Form gebunden, etwa nach dem Schema: $(C_5H_5N_5) : CH\cdot[CHOH]_4CH_2\cdot O\cdot PO(OH)—O—PO(OH)\cdot O\cdot CH_2[CHOH]_4\cdot CH : (C_5H_5N_4O)$. Denn bei der Spaltung der Nucleinsäure mittels verd. Mineralsäure gelangt man zu Verbb., die nur noch Spuren von Phosphorsäure enthalten und Kohlehydrate im Molekül haben, aber FEHLINGsche Lsg. nicht reduzieren. Ferner gewinnt man Substanzen, die keine Purinbasen mehr enthalten, u. bei der weiteren Spaltung *Phorphorsäure*, *Lävulinsäure* und *Thymin* liefern. Endlich gewannen Vff. bei der Hydrolyse noch ein Ba-Salz, welches die Zus. eines solchen der *Glykophosphothyminsäure*, $C_{11}H_{15}N_2PO_{10}Ba$, hatte.

Nach dieser Ansicht sind die komplizierteren Nucleinsäuren nach demselben Schema konstruiert, wie die einfacheren, die Guanyl- und die Inosinsäure. Die Ordnung der Bindung der letzteren ist: Phosphorsäure, Kohlehydrat und Base in glucosidartiger Verb.; doch darf man nicht annehmen, daß die Basen mit der Zuckergruppe in den einfachen Nucleinsäuren (Mononucleotiden) auf dieselbe Weise gebunden sind, wie in den komplizierteren (Polynucleotiden), da der freie Zucker oder die reduzierende Glykophosphorsäure bei ersteren schon durch milde Hydrolyse abgespalten werden, was bei der Spaltung der Thymonucleinsäure unmöglich ist. Die Anwesenheit der Kohlehydratgruppe kann nur durch Überführen in Lävulinsäure oder durch Farbenrk. nachgewiesen werden. Als letztere wurde die Oreinprobe benutzt, die sich auf die frühere Beobachtung von LEVENE und ALBERG

Digitized by Google

stützt, daß in Ggw. von einer Spur Cu *Orcin* mit allen Kohlehydraten den typischen Farbstoff bildet. Die Differenz kann wohl dadurch erklärt werden, daß in den Mononucleotiden der Komplex Zucker—Base durch das Austreten von einem Mol. W., in der Thymonucleinsäure durch das Austreten von zwei solchen Gruppen gebildet wird. Über die Anzahl solcher einfachen Nucleotide, die bei der B. der Thymonucleinsäure sich vereinigen, kann mit Sicherheit noch nichts behauptet werden. Die *Thyminglykophosphorsäure* kann man nach obigem als einen Bestandteil der Nucleinsäure und als ein Mononucleotid betrachten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1905—9. 13/6. [25/5.] New-York. ROCKEFELLER Inst. für Medical Research.) BUSCH.

H. Steudel, *Über die Kohlehydratgruppe in der Nucleinsäure. 2. Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. **55**. 407; C. **1908**. I. 2181.) Furfurolbestst. an der *Nucleinsäure* (sowohl aus Thymus wie aus Heringssperma) nach TOLLENS liefern nur minimale Mengen Furfurol. Die Phloroglucinsalzsäurerk. der Pentosen ist auch nicht identisch mit der NEUMANNschen Rk. der Nucleinsäure. Die echte Nucleinsäure enthält demnach keine Pentose in ihrem Molekül, und bei der Kohlehydratgruppe kann es sich nur um eine Hexose handeln. Die aus der gebildeten Lävulinsäure (aus 10 g Nucleinsäure 2 g) berechnete Menge Hexose stimmt auch mit der vom Vf. für die Nucleinsäure angenommenen Formel $C_{42}H_{27}N_{15}O_{36}P_4$ gut überein (57% statt 51,9%). Die Vergleichung der Zahlen für die Mengen der theoretisch geforderten u. experimentell gefundenen Spaltungsprodd. zeigen eine so gute Übereinstimmung, daß man auf eine quantitative Aufteilung der Nucleinsäure schließen darf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 212—19. 2/7. [16/5.] Heidelberg. Physiolog. Inst.) RONA.

Physiologische Chemie.

K. Braun, *Agaven.* Bericht über ihre Kultur u. Verwendung mit besonderer Berücksichtigung von Agave rigida var. sisalava ENGELM. (Pflanzer **4**. 49—112a. 2/5. 16/5. 23/5. u. 30/5. Amani.) BLOCH.

R. Huerre, *Das Mandelgummi.* Das vom Vf. untersuchte Mandelgummi bestand aus zwei verschiedenen Sorten, aus harten, leicht zu pulverisierenden, runden oder kantigen Stücken von gelber bis dunkelbrauner Farbe u. muscheligem Bruch und aus flachen, elastischen, nicht pulverisierbaren Stücken. Die B. des Gummis geht in der Cambialzone des jungen Holzes vor sich. Das Gummi ist frei von Tannin. Das harte Gummi enthielt im Mittel 15,67, das elastische 24,80% W.; von ersterem Gummi lösten sich, auf wasserfreie Substanz berechnet, 21,06%, von letzterem 7—11,33% in W. auf. Zwei Monate nach seiner Ernte gab das Gummi noch die Rkk. der direkt oxydierenden, nach 8 Monaten nur noch diejenigen der indirekt oxydierenden Enzyme. Das harte Gummi hinterließ, auf Trockensubstanz berechnet, 2,34% Asche; 2,52 g dieser Asche enthielten 0,8064 g Ca, 0,00756 g Fe, ferner CO_2, P_2O_5 u. K_2O. Das Gummi enthielt Galaktane u. Pentosane u. lieferte bei der Hydrolyse durch verd. H_2SO_4 bei 110—115° 85% (harter Gummi), bezw. 91% (elastischer Gummi) Gesamtzucker, darunter im ersteren Falle 23,70% Galaktose und 54,60% *Arabinose* neben reduzierenden, durch Bleiacetat fällbaren Prodd. — Die Löslichkeit eines *Gummis* steht also kaum in Beziehung zu seiner chemischen Zus., da das Mandelgummi in chemischer Beziehung dem Aprikosen- u. Pflaumengummi sehr nahe steht, in bezug auf Löslichkeit aber sehr von den letzteren abweicht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 561—69. 16/6. Pharm. Lab. des Hospizes von Bicêtre.) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

W. L. A. Warnier, *Über Kaffeegerbsäure.* Vf. gibt eine ausführliche Literaturübersicht und teilt gelegentlich mit, wie die Kaffeegerbsäure zu isolieren ist. Seiner Ansicht nach ist die Kaffeegerbsäure kein Glucosid. (Pharmaceutisch Weekblad **44**. 1307—10. 2/11. 1331—34. 9/11. 1907; **45**. 436—38. 18/4. 460—66. 25/4. 581—85. 16/5. 600—602. 23/5. 721—24. 13/6. 1908.) LEIMBACH.

E. Seligmann, *Zur Kenntnis der Seruminaktivierung.* Durch das Inaktivieren von komplementhaltigem Meerschweinchenserum erlangt dieses Serum die Eigenschaft, die Hämolyse in gewissem Grade zu behindern. Vf. nimmt an, daß ein Hemmungskörper entstanden ist. Dieser ist ebenfalls vorhanden in einem Serum, das durch Lagern seine Aktivität eingebüßt hat. Durch Neutralisation der mit dem Auftreten des Hemmungskörpers gleichzeitigen Zunahme der Aktivität des Serums gelingt es nicht, die Hemmungswrkg. des Serums aufzuheben. Durch Behandlung des inaktivierten Serums mit Hefe läßt sich der Hemmungskörper aus dem Serum entfernen. Der Hemmungskörper hat keinen spezifischen Charakter, da er eine Reihe verschiedener hämolytischer Reaktionsvorgänge zu behindern imstande ist. (Biochem. Ztschr. **10**. 430—36. 23/6. [13/5.] Berlin. Untersuchungsamt der Stadt.) RONA.

H. Tsurusaki, *Zur Kenntnis der komplexen Hämolyse.* Die Verss. ergeben, daß dem *Harnstoff*, *Schwefelharnstoff*, *Urethan*, *Guanidin* die Eigenschaft zukommt, die spezifische Hämolyse zu hemmen, u. zwar dadurch, daß sie die Komplementwrkg. beeinträchtigen, vielleicht mit dem Komplement selbst in Beziehung treten. Zum Schluß weist Vf. auf die Existenz eines komplementzerstörenden Fermentes im Serum als auf eine ziemlich allgemeine Erscheinung hin. (Biochem. Ztschr. **10**. 345—55. 23/6. [9/4.] Bakter. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Guillaumin, *Harnanalyse in einem Fall von fettiger Degeneration der Niere.* Das Volumen des innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedenen, etwas trüben Harns, $D.^{15}$ 1,035, betrug 1750 ccm. Gefunden wurden in dieser Flüssigkeitsmenge: 23,80 g Harnstoff, 0,52 g Harnsäure, 1,73 g Chloride (NaCl), 4,51 g Phosphate (P_2O_5), 0,70 g Sulfate (H_2SO_4), 7,17 g l. Asche, 1,75 g unl. Asche und 105,52 g Eiweiß. Die mkr. Unters. ließ einige Leukocyten, mit Fett umhüllte Zellen u. sehr viele Zylinder erkennen. 10 Tage später wurden in 1600 ccm Harn 22,72 g Harnstoff, 1,72 g Chloride und 78,24 g Eiweiß gefunden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 574—75. 16/6.; Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 342—44. Juni.) DÜSTERBEHN.

Arnold Benfey, *Über eiweißspaltende Enzyme im Säuglingsharn.* Im Säuglingsharn kommt ein dem Pepsin und ein dem Trypsin gleichwirkendes Ferment vor. Das Uropepsin ist mit größerer Regelmäßigkeit nachzuweisen als das Urotrypsin. (Biochem. Ztschr. **10**. 458—62. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.) RONA.

Roberto Funaro, *Über die quantitative Bestimmung einiger reduzierender Substanzen im Säuglingsharn.* Die im Original mitgeteilte Tabelle zeigt, daß der Urin von Säuglingen eine viel geringere Menge reduzierender Substanzen enthält als der Urin von Männern, Frauen und älteren Kindern (vgl. LAVESSON, Biochem. Ztschr. **4**. 40; C. **1907**. I. 1642). (Biochem. Ztschr. **10**. 463—66. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.) RONA.

Roberto Funaro, *Über den Kreatiningehalt des Säuglingsharns.* Die Unterss. Vfs. zeigen, daß im Säuglingsharn *Kreatinin* (Best. nach FOLIN) immer vorhanden

Digitized by Google

ist, und daß die individuellen Verschiedenheiten auch bei verschiedenartiger Ernährung und unter pathologischen und normalen Verhältnissen nicht sehr groß sind. Die Menge des bei Säuglingen zur Ausscheidung gelangenden Kreatinins ist pro 10 ccm Harn 6—12 mg (in 24 Stdn. 36—77 mg). (Biochem. Ztschr. **10**. 467 bis 471. 23/6. [19/5.] Berlin. Chem. Lab. der K. Universitätskinderklinik.) RONA.

Fr. Landolf, *Ergebnisse neuerer Forschungen über Milchserum.* 2. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. **4**. 172; C. **1907**. II. 548.) Vf. konnte aus der Milch Kohlehydrate isolieren, die mit Bierhefe direkt in CO_2 und W. zerfallen. Die verschiedenen Fraktionen von Lactose erwiesen sich als stickstoffhaltig. (Biochem. Ztschr. **10**. 486—89. 23/6. [1/5.] Buenos Aires. Zentrallab. des Hospitals der Nationalklinik u. Univ.-Lab. zu La Plata.) RONA.

W. Winkler, *Die Milchbildung und die mikroskopische Milchprüfung.* Die Resultate seiner umfangreichen Arbeiten faßt Vf. wie nachstehend zusammen. In den Alveolen findet sich neben oder unter dem Drüsenepithel eine Keimzellenschicht. Hierin findet eine lebhafte direkte Kernteilung und Zellvermehrung statt, und aus ihr gehen die eigentlichen Epithelzellen hervor. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme läßt sich ein Durchwandern von Leukocyten durch die Alveolen nur vereinzelt konstatieren, auch erfolgt die Milchbildung ohne direkte Anteilnahme der Leukocyten. An den Alveolen lassen sich die Membrana propria, die mit ersterer zusammenhängende Muskelfaserschicht, die Keimzellenschicht und die Schicht der sezernierenden Epithelzellen feststellen. In den fertigen Epithelzellen findet später auch noch häufig eine Kernteilung statt. Die Kolostrumkörperchen sind nicht eingewanderte Leukocyten, bezw. Phagocyten, sondern meist sehr vergrößerte Epithelzellen, die durch Farbstoffeinlagerung und größere Fettanlagerung bei jeder Stauung oder Störung der Milchsekretion entstehen. Keimzellen, Epithelzellen u. Kolostrumzellen besitzen die Fähigkeit der Knospenbildung, die besonders während des Kolostralstadiums auftritt. Hierbei entstehen aus den Keim- oder hypertrophischen Epithelzellen in großer Menge kleine, lebhaft gefärbte Plasmaknospen, die auch für Kerne oder NISSENsche Kugeln gehalten werden. Durch aktive Fähigkeit der Epithelzellen, meistens mit längerer Persistenz der Zelle und des Kernes erfolgt die Milchsekretion, indem das in Tröpfchen in den Zellen gebildete Fett ebenso wie die Eiweißstoffe meist in Tropfenform ausgestoßen werden. Auch werden hierbei Kerne mitgerissen. Bei der Passage der Milch durch die Milchkanälchen werden diese Kerne zum Teil aufgelöst. Die durch die Sekretion erschöpften Epithelzellen werden abgestoßen, im Inneren der Drüse aufgelöst und durch neue Zellen der Keimschicht ersetzt. Die bei der Entfernung der verbrauchten Zellen mitgerissenen jungen Epithelzellen werden nicht aufgelöst, finden sich im Sekret u. werden häufig für Leukocyten gehalten. Die Fettkügelchen der Milch besitzen eine feste Membran aus schwerer schmelzbarem Fett u. Eiweißsubstanzen bestehend. Diese Hüllen die in der Butter zurückbleiben, ermöglichen das Erkennen einer Beimischung von Margarine oder Pflanzenfett zur Butter. Die anhängenden Eiweißpartien sind aus den Zellen mitgerissenes Plasma. Die mkr. Milchuntersuchung liefert wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Milch vom hygienischen Standpunkt auch zur Entscheidung, ob ein Milchfehler schon im Euter vorhanden war oder durch nachträgliche Mikroorganismen Wrkg. entstanden ist. Die Konstatierung einer größeren Anzahl von Krystallbildungen, Zellstücken, jungen Epithelzellen, größeren zarten Häuten und Hautbälgen, deformierten Fettkügelchen u. Leukocyten ist für die Beurteilung sehr wichtig. Auch die Beschaffenheit des Plasmas ist zu berücksichtigen. Die KREIDLschen Lactokonien sind Caseinkörnchen. Bei ranziger Milch ist immer das Auftreten stark deformierter Fett-

Digitized by Google

kügelchen zu beobachten. Leukocyten u. Lymphocyten treten selten in der Milch auf. Bei der TROMMSDORFFschen Leukocytenprobe ist daher immer zu unterscheiden zwischen Leukocyten und Epithelzellen. 4 Tafeln und ein ausführliches Literaturverzeichnis sind der Arbeit beigegeben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 562—630. Juni. Wien. K. K. Hochschule f. Bodenkultur, Lab. f. Molkereiwesen und landw. Bakteriolog.) BRAHM.

Alois Kreidl und **Alfred Neumann**, *Ultramikroskopische Beobachtungen über das Verhalten der Caseinsuspension in der frischen Milch und bei der Gerinnung.* Die Ultrateilchen (vgl. Wien. klin. Wchschr. 21. 23; C. 1908. I. 1199), die im Gegensatz zur Frauenmilch in den untersuchten tierischen Milcharten (Kuh, Hund, Katze, Kaninchen, Meerschweinchen, Elefant, Ziege, Pferd, Ratte) sichtbar sind, sind suspendiertes Casein. Die Molke enthält keine Ultrateilchen. Dieser Befund bringt die definitive Entscheidung, daß das Casein sich in den genannten Milcharten in einem Suspensionszustande befindet. Auch die weiße Farbe der Milch (bedingt hauptsächlich durch die Reflexion des Lichtes an den Caseinpartikelchen), wie die Unterschiede hinsichtlich der Tonzellenfiltration von Alkali- und Erdalkalicasein werden durch das ultramikroskopische Bild verständlich. Die Entstehung der Gerinnsel bei Zusatz von Säure und Lab konnte ultramikroskopisch als ein Zusammenkleben, eine Art Agglutination der Teilchen bei den Tiermilcharten direkt beobachtet werden. — In der Frauenmilch vollzieht sich unter der Einw. von Lab oder Säure in dem Casein eine Zustandsänderung, die die Frauenmilch der Kuhmilch ultramikroskopisch ähnlich macht. Die Labwrkg. ohne Säurezufuhr führt nur zur B. von Teilchen, nicht zur Gerinnung, auch erstere bleibt in einer gegen Lackmus neutralen Milch aus. Der Unterschied der Frauen- und der Kuhmilch kann einmal darauf beruhen, daß das Casein in der Kuhmilch in zu großer Menge vorhanden ist, als daß es in Lsg. bleiben könnte, oder (wahrscheinlicher) liegt in der größeren Acidität der Kuhmilch die Ursache. Außer durch Lab und Säure kann man in der Frauenmilch die Teilchen durch Schütteln mit Ä., durch Zentrifugieren, durch Sättigen mit Ammoniumsulfat, durch Durchleiten von CO_2 hervorrufen. Zufügen von geringer Menge Alkali zur Kuh- oder Frauenmilch läßt die Teilchen verschwinden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 123. 523—39. 30/6. Wien. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

Olof Hammarsten, *Zur Frage nach der Identität der Pepsin- und Chymosinwirkung.* Die Unterss. des Vfs. sind mit der Ansicht, daß Pepsin und Chymosin identisch wären, nicht in Einklang zu bringen. Verschiedenes Verhalten gegenüber gleichen Einww., Mangel an Parallelität zwischen Pepsin- u. Labwrkg., u. die Möglichkeit von Darst. von Lsgg., die nur die eine Enzymwrkg. ausüben, konnten durch die ausgedehnten Verss. des Vf. festgestellt werden. Während beim Kalbe die Labwrkg. bedeutend stärker ist als die Pepsinwrkg., ist genau das Umgekehrte beim Pferd und beim Hunde der Fall. Auch in Hechtmageninfusionen ist das Verhältnis zwischen Pepsin- und Chymosinwrkg. ein ganz anderes als beim Kalbe. Für Hühnermageninfusionen — wie für den Hundemagensaft und die Pferdemageninfusionen — konnte gezeigt werden, daß bei Verdünnung mit W. die labende Wrkg. viel früher aufhört als die verdauende. Um pepsinfreie Chymosinlsgg. darzustellen, benutzte Vf. die fraktionierte Fällung mit Bleiacetat oder Magnesiumcarbonat, das Pepsin viel reichlicher ausfällt und zerstört als Chymosin. Das Prinzip bei der Darst. chymosinfreier Pepsinlsgg. beruht darauf, daß das Chymosin des Kalbsmagensaftes bei saurer Rk. durch Erwärmen der Lsg. auf 40° schneller zerstört wird als das Pepsin; so kann man eine Lsg. erhalten, die nicht mehr labend wirkt, während sie Eiweiß verdaut. Die zahlreichen interessanten Einzelheiten der Arbeit, wie auch

Digitized by Google

die kritische Besprechung gegenteiliger Ansichten betreffend, die ebenfalls zu dem eingangs erwähnten Schlusse führten, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 18—80. 11/6. [21/4.].) RONA.

A. Ascoli und **B. Neppi**, *Über die Spezifizität der Glutinase.* Vff. untersuchten, wie weit die Auffassung der *Glutinase* als eines spezifischen vom Trypsin verschiedenen Enzyms berechtigt ist. Bei der Darst. der Glutinase wurde darauf geachtet, nach Vorbehandlung des Pankreasextraktes oder von Trypsin Grübler mit HCl die Neutralisierung der Säure mit Natronlauge (vgl. POLLAK, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 95; C. **1905**. I. 108) in dem Zeitpunkte abzubrechen, in welchem die Fl. gegen Methylorange neutral reagierte. Auf die Weise konnte stets eine bloß auf Gelatine und nicht mehr auf Pferdeserum, Eierklar oder Fibrin wirksame Lsg. dargestellt werden. Die Wrkg. auf Milch war abgeschwächt, aber nicht vollkommen aufgehoben. Sobald zur Lsg. neues Alkali hinzugefügt wurde, so daß neutrale Rk. gegen Lackmustinktur erreicht wurde, kam jedoch die vermißte tryptische Wrkg. wieder zum Vorschein; durch Zusatz von Säure bis zur normalen Rk. gegen Methylorange verschwand sie wieder, während sie bei leicht alkal. Rk. gegen Lackmus bestehen blieb. Danach ist es wohl richtig, anzunehmen, daß in Pankreasextrakten nur ein proteolisches Enzym, das Trypsin, vorhanden ist; die HCl paralysiert die proteolytische Wrkg., und die Hemmung tritt gegenüber verschiedenen Eiweißkörpern im verschiedenen Maße zutage, so daß bei einem gewissen Säuregrad die Hemmung für Pferdeserum, Eierklar u. Fibrin schon vollständig ist, während eine gewisse Wrkg. auf Gelatine und Milch erhalten bleibt. Beim stärkeren Ansäuern erlischt auch die Wrkg. auf Gelatine. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 135—49. 2/7. [11/5.] Mailand. Serotherapeut. Inst.) RONA.

I. Traube, *Über die Wirkung lipoidlöslicher Stoffe auf rote Blutkörperchen.* Je mehr ein Stoff die Oberflächenspannung vermindert, um so geringer ist sein Haftdruck. Im allgemeinen haben diejenigen Stoffe, die einen geringen Haftdruck im W. haben, einen großen Haftdruck in Lipoiden. Die Verss. des Vf. zeigen, daß lipoidlösliche Stoffe (wie Amylalkohol, Galle etc.) die oberhalb eines gewissen Schwellenwertes als Hämolysine wirken, unterhalb jenes Schwellenwertes eine antihämolytische Wrkg. ausüben. Eiweiß, Lecithin, Mastix besitzen gegenüber W. einen Haftdruck nahezu gleich 0, während der Haftdruck bei Peptonen, Albumosen sehr gering, aber wesentlich größer als für Eiweiß ist. Die letzten Abbauprodd. des *Eiweißes* zeigen hingegen recht erhebliche Haftdrucke. Über weitere Einzelheiten cf. Original. (Biochem. Ztschr. **10**. 371—79. 23/6. [6/5.].) RONA.

Theophil Holobut, *Über Arnolds Harnreaktion mit Nitroprussidnatrium.* Das Auftreten der ARNOLDschen Rk. (Ztschr. f. physiol. Ch. **49**. 397; C. **1907**. I. 138) ist von der Art und Menge der eingeführten Nahrung abhängig. Am deutlichsten ist sie nach Aufnahme stark eiweißhaltiger Nahrung (namentlich Fleischspeisen), u. zwar im gekochten und gebratenen Zustande. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 117—25. 2/7. [28/4.] Lemberg. Inst. f. allgem. u. exper. Path. d. Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Die Kochsalzausscheidung im Dünndarm.* Die Kochsalzausscheidung geht unabhängig von der Wasserwanderung vor sich und wirkt im Sinne eines Konzentrationsausgleiches zwischen Blut und Darminhalt. Unter gleichen Bedingungen findet in den oberen Dünndarmschnitten eine stärkere Kochsalzausscheidung statt, als in den unteren. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 515—22. 30/6. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Digitized by Google

M. Ascoli und **G. Izar**, *Beeinflussung der Autolyse durch anorganische Kolloide. 4. Mitteilung. Wirkung auf den Abbau der Nucleine.* Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß zwischen der Stoffwechselwrkg. des kolloidalen Ag und der Beeinflussung der Autolyse durch dasselbe eine prinzipielle Übereinstimmung besteht. Minimale Mengen *Silber* begünstigen die Harnsäurebildung vorwiegend im Verhältnis zur Gesamtautolyse. Die bei der Harnsäurebildung beteiligten Fermente werden durch Zusatz von Kolloiden (Ag, $Fe(OH)_3 \cdot As_2S_3$) aktiviert. Größere Mengen *Ferrihydroxyd* und *Arsentrisulfid* bewirken Hemmung der Harnsäurebildung. Die Urikolyse wird durch Ag verlangsamt; $Fe(OH)_3$ u. As_2S_3 verhalten sich demgegenüber indifferent. (Biochem. Ztschr. **10**. 356—70. 23/6. [8/5.] Pavia. Inst. f. spez. Path. d. Univ.) RONA.

W. Glikin und **A. Loewy**, *Zur Frage über den autolytischen und hydrolytischen Abbau des Eiweißes unter normalen und pathologischen Bedingungen.* Die Verss. zeigen, daß die autolytischen Vorgänge im salzsäure- u. blausäurevergifteten Muskel gegenüber der Norm gehemmt zu sein pflegen, während in der Leber diese Hemmung meist nicht ersichtlich ist. Die Amidstickstofffraktion hat (vom Coma diabet. abgesehen) überhaupt keine deutliche Beeinflussung durch die Vergiftung erfahren, weder in der durch Hydrolyse aufgeschlossenen, noch in der durch Autolyse gelösten Organsubstanz. (Biochem. Ztschr. **10**. 498—505. 23/6. [22/5.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtsch. Hochschule.) RONA.

A. Gizelt, *Einfluß des Darmextraktes und von Pepton-Witte auf die Harnsekretion.* Nach (intravenöser) Injektion von Darmextrakt („Sekretin") beginnt der Blutdruck in ca. 13—15 Sekunden vom Momente der Injektion an erheblich zu sinken, um nachher wieder bis zur ursprünglichen Höhe und manchmal darüber zu steigen. Bis zu einem gewissen Grade analog verhält sich die Harnsekretion: nach anfänglichem Sinken ist eine gesteigerte Harnsekretion zu beobachten. Die diuretische Wrkg. verdankt der Darmextrakt den in ihm enthaltenen mineralischen Salzen, in erster Linie dem NaCl. — Anwendung von Pepton-WITTE hatte denselben Effekt auf die Harnsekretion wie der Darmextrakt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 540—52. 30/6. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Ernst Frey, *Die Wirkung des Tannins auf Resorption und Sekretion des Dünndarms.* Tannin stopft beim künstlich durch reine Milchnahrung hervorgerufenen Durchfall der Katze u. beim normal gleichmäßig ernährten Hund. Auf die Zuckerresorption im Dünndarm (aus 1,5 u. 6%ig. Lggg.) läßt sich ein erheblicher Einfluß des Tannins (1,0 u. 0,1%) nicht nachweisen. Nicht ausgeschlossen ist eine geringe günstige Beeinflussung der Zuckeraufnahme. Auf die Kochsalzausscheidung im Dünndarm ist Tannin ohne Wrkg. Auch übt Tanninzusatz keinen Einfluß auf die Wasser- u. Kochsalzausscheidung nach Einbringen von kons. Glaubersalzlsgg. aus. Dagegen hindert ein Tanninzusatz (1%) zu 2%ig. Sodalsgg. die Schleimabsonderung so gut wie vollständig, die durch Sodalsg. ohne Tanningehalt hervorgerufen wird. Einer 5%ig. Sodalsg. beigemengt, ist Tannin (1%) wirkungslos. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 491—514. 30/6. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Clarence B. Lane, *Gesundheits-Milch-Kommissionen und die Erzeugung von bescheinigter Milch (certified milk) in den Vereinigten Staaten.* Ein Bericht über die Bestrebungen, eine für Kinder, Kranke und Rekonvaleszenten brauchbare,

Digitized by Google

keimarme, haltbare und gleichmäßig zusammengesetzte *Milch* dem Markte zuzuführen, über die zu diesem Zweck eingeschlagenen Wege und die bis jetzt damit gemachten Erfahrungen. Die Milch muß gemäß den Bedingungen eines Vertrages zwischen den Gesundheits-Milchkommissionen und den Milchproduzenten gewonnen und gehalten werden und unterliegt einer tierärztlichen, bakteriologischen und chemischen Kontrolle. Bezüglich der Vorschriften und der Einrichtungen für Gewinnung und Behandlung der Milch, der an die Milch gestellten Anforderungen und der bisher erzielten wirtschaftlichen u. sanitären Erfolge muß auf das Original verwiesen werden. (US. Departm. of Agricult. Bur. of Anim. Ind. Bull. **104**. 43 Seiten. 17/6. Sep. v. Vf.) MACH.

G. Cesàro, *Theoretische Interpretation des Crismerschen Gesetzes über die Acidität der Butter.* Mathematische Ableitung des von CRISMER empirisch gefundenen Gesetzes, welches besagt, daß man durch Addition der kritischen Temp. einer Butter und der Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. KOH, die zur Neutralisation von 2 ccm geschm. Butter erforderlich ist, die kritische Temp. der Butter nach der Neutralisation erhält. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 221—23. Juni.) HENLE.

W. Ludwig, *Die Einwirkung der Wärme auf die Lecithinphosphorsäure der Eierteigwaren.* Die Verss., die sich außer auf die Einw. der Temperatur auch auf den Verbleib der in absol. A. unl. Lecithinphosphorsäure erstreckten, wurden mit Handelsproben und mit selbstangefertigten Proben angestellt; von letzteren enthielten 3 je 1, 2 und 4 Eier auf 1 Pfund Mehl, während eine 4. Probe ohne Eizusatz hergestellt worden war (Wassernudeln). Der Einfluß der Wärme (Trocknen bei 102°) besteht in einem Rückgang des Ätherextraktes und der Lecithinphosphorsäure, und zwar beträgt er bei den Handelsproben 16,2—50,8% für ersteren u. 10,0—40,7% für letztere. Die biologischen Vorgänge, die beim Lagern der Teigwaren einen Abbau deren organischer Substanz bedingen, werden durch chemische Vorgänge, die durch Wärme eingeleitet werden, unterstützt. Daß diese Ansicht zutrifft, zeigt das verschiedene Verhalten der Handelsproben u. der selbstangefertigten Proben; letztere zeigten beim Erwärmen auf 102° nur einen geringen Rückgang des Ätherextraktes (0,7—3,2%) und der Lecithinphosphorsäure (0—4,2%), weil sie sich noch in frischem Zustande befanden und den Einww. von Kleinwesen u. chemischen Vorgängen noch nicht wesentlich ausgesetzt waren. Demgegenüber zeigen die Handelsproben die oben angegebenen starken Rückgänge. Der Teil der P_2O_5, der hierbei der Extraktion entgeht, findet sich innerhalb der Fehlergrenzen der Unters. quantitativ genau in den Rückständen der Alkoholextraktion.

Um die Veränderungen der Eierteigwaren mit zunehmendem Alter zu studieren, wurden die 4 Proben selbstbereiteter Teigwaren, die gepulvert in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt worden waren, nach etwa 2 Monaten nochmals untersucht. Die Wassernudeln zeigten hierbei einen Rückgang des Ätherextraktes und der Lecithinphosphorsäure, nicht getrocknet von 2,1, bezw. 11,0%, bei 102° getrocknet von 53,0, bezw. 38,5%; die Eiernudeln zeigten gleichfalls eine Abnahme, nicht getrocknet von entsprechend 0—2,9 und 2,7—4,3%, bei 102° getrocknet von 0—2,3 und 9,7—18,7%.

Da die Alkoholextraktion nach JUCKENACK lange Zeit beansprucht, und die Ergebnisse durch Hineingelangen von Kondenswasser in den A. ungünstig beeinflußt werden können, hat Vf. die Lecithinphosphorsäure außerdem durch 3-maliges Auskochen im Wasserbade von 10 g luftrockener Substanz in einem 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit je 40 ccm absol. A. während je 20 Minuten bestimmt. In den vereinigten alkoh. Auszügen wurde die P_2O_5 wie üblich bestimmt und mit den nach dem Verf. von JUCKENACK erhaltenen Ergebnissen hinreichend genaue Über-

Digitized by Google

einstimmung erzielt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel **15**. 668—80. 1/6. Erfurt.) RÜHLE.

H. Astruc, *Die Citronensäure und die natürlichen Weine.* Vf. verlangt auf Grund seiner Unterss., daß Citronensäure ebenso wie Weinsäure als normaler Weinbestandteil zu betrachten sei. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 224—26. 15/6. Gard. Önologische Station.) DITTRICH.

G. Denigès, *Citronensäure, ein normaler Weinbestandteil.* Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher (Bull. Soc. P. de Bordeaux **1898**. 33; C. **98**. II. 134) Citronensäure immer in Wein aufgefunden hatte; dieselbe ist in älteren Weinen nicht mehr nachzuweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 226—27. 15/6.) DITTRICH.

Karl Micko, *Über das Vorkommen von Monaminosäuren im Fleischextrakt.* Die Unters. zeigte, daß in dem mit Phosphorwolframsäure nicht ausfällbaren Teil des Fleischextraktes (cf. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 449; C. **1908**. I. 1944) Monoaminosäuren (in sehr geringer Menge) vorhanden sind. Gefunden wurden (auf 100 g Fleischextrakt berechnet) 0,23 g Alanin, 0,08 g Glutaminsäure, 0,2 g Taurin. Ferner konnte Inosit (0,36 g auf 100 g Extrakt) und Kreatinin aus den Rückständen isoliert werden. Dipeptide aus dem Fleischextrakt zu gewinnen, gelang bisher nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 180—211. 2/7. [14/5.] Graz. Staatl. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) ROMA.

L. Henry Bernegau, *Einige Bemerkungen über die Verfälschungen von Drogen und Chemikalien, wie sie in der Praxis gefunden werden.* Die untersuchten Proben von *Schierlingsblättern* enthielten höchstens Spuren von Coniin, obwohl sie nicht verfälscht waren, die Unters. von Blättern aus verschiedenen Säcken zeigte, daß bei Vermeidung von Pressung, also von Hitze, die gefundenen Werte höher waren. — Eine Probe von *Süßholzpulver* erwies sich als schon teilweise extrahiert, sie war mit Farbstoff und wahrscheinlich auch mit Saccharin versetzt. — Die Proben von *Sanguinarinnitrat* hatten einen schwankenden Gehalt an reinem Salz von 51,4 bis 89,5%. — *Zinkpermanganat* enthielt 8—32% in W. unl. Stoffe. — Der Au-Gehalt von *Goldchlorid-Chlornatrium* erreichte bei keiner Probe den von der U. S. P. vorgeschriebenen Betrag von 30%. — Ferner wird noch über die Unterss. von Stramoniumblättern, Mutterkorn, Podophyllin, Olivenölseife berichtet. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 221—25. Mai. Analytisches Lab. der H. K. MULFORD Company.) HEIDUSCHKA.

P. Grandmont, *Verfälschungen des Pimentpulvers (roten Pfeffers).* Es befinden sich im Handel sog. Ersatzmittel des Pimentpulvers, z. B. das *Pimientina* u. *Piment neuf*, die sehr wenig echten Piment enthalten, vielmehr zum größten Teil aus Weizenkleie bestehen und durch einen roten Diazofarbstoff (Rot A) gefärbt sind. Der Nachweis dieser Fälschung ist sowohl auf organoleptischem, wie auf mkr. Wege leicht zu erbringen. Ein einfacher Weg zur Erkennung der falschen Pimente ist folgender. Man schüttelt etwas Piment mit Bzl., gießt die Fl. ab und gibt das gleiche Volumen an reiner oder gewöhnlicher H_2SO_4 hinzu. In beiden Fällen wird die Färbung in Violett, Blau, Grün etc. übergehen; nach etwa $^1/_2$ Min. langem Schütteln verd. man die Fl. mit dem 10-fachen Volumen W. u. schüttelt um. Beim echten Piment nimmt die Fl. eine gelbliche, beim falschen Piment oder einem Gemisch der beiden eine rosa Färbung an. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 522—26. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Edmund Eldau, *Bericht des vereidigten Stadtchemikers über die Tätigkeit des*

Digitized by Google

Städtischen Laboratoriums in Lourenço Marques in der Zeit vom 24. Mai bis Ende 1907. In der Hauptsache wurden Nahrungsmittel untersucht, von denen ziemlich viele beanstandet werden mußten. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1456—58. 3/7. [13/4.])
RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie.* Bericht über Fortschritte u. Neuheiten im Jahre 1907. (Chem. Ind. **31**. 263—64. 1/5. 277—81. 15/5. 367—74. 15/6.)
BLOCH.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Eglatol*, als „entgiftetes Chloralhydrat" bezeichnet, besteht angeblich aus Chloralhydrat, Phenyldimethylpyrazolon, Trimethylxanthin und Carbaminsäurementhylester und bildet eine dicke, klare Fl., die in A., Ä. u. Chlf. völlig, in W. nur teilweise l. ist. — *Phenacodin* heißen die FUCHSschen Migränetabletten aus 0,05 g Phenacetin, 0,06 g Kaffein, 0,02 g Kodein und 0,02 g Pasta Guarana. — *Para-Parisol* ist ein billigeres, ohne aromatische Zusätze hergestelltes Parisol für die Tierarzneipraxis. — *Ceridin* ist das aktive Prinzip der Hefe, welches bei Geschwüren, Furunkulose u. Akne Anwendung finden soll. — *Diujodin* ist eine Bezeichnung für Theobrominpastillen. — *Morphosan* ist ein neuer Name für Morphinbrommethylat. — *Quietol* ist das Bromhydrat des Valeryloxybutyreins, $CH_3 \cdot C(COOC_2H_7)(OCOC_4H_9) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr$, bitter schmeckende, fast geruchlose, in W. l. Nadeln vom F. 119°, das durch Mischen von Valerylbromür mit Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylester erhalten wird. — *Soryl* ist Formoltanninecellulose und soll bei Ekzemen u. als Fußschweißmittel Anwendung finden. — *Torulin* wird eine virulente Trockenhefe in dauernd haltbarer Form genannt. — *Mamminum* ist ein organtherapeutisches Präparat, welches die synergetische Gruppe der Milchdrüsen darstellen soll. — *Fixin* ist granuliertes Aluminiumlactat französischen Ursprungs. — *Medinal solubile* ist das im Verhältnis von 1 : 5 in W. l. Mononatriumsalz der Diäthylbarbitursäure. — *Cetosan* ist eine 30% W., sowie hochmolekulare Alkohole des Walrats, chinesischen und Bienenwachses enthaltendes Vaseline, *Cetosanum anhydricum* eine ebensolche Vaseline ohne den Wassersusatz. (Pharmaz. Ztg. **53**. 419. 23/5. 438. 30/5. 469—70. 10/6. 490—91. 17/6. 500. 20/6. 508. 24/6. 547. 8/7. 553. 11/7.)
DÜSTERBEHN.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel. Tussiculin*, ein äußerlich anzuwendendes Mittel gegen Keuchhusten etc., besteht zu etwa 90% aus einem durch Alkanna rotgefärbten Pflanzenöl (Sesamöl) und zu etwa 10% aus einem Gemisch äth. Öle, unter denen Quendelöl u. Cajeputöl vorherrschen. — *Purgamenta* (Liqueur purgative), eine rötlichgelbe, likörartige Fl., $D.^{15}$ 1,0830, enthält in 100 ccm 24,80 g A., 32,12 g Extrakt, 31,05 g Zucker u. 0,80 g Phenolphthalein u. ist ein Gemisch einer alkoh. Phenolphthaleinlsg. mit Fenchelhonig. — *Omega-Magnet-Stahlpulver* (Ferrum pulverat. alkoholisat.), ist nichts anderes als reduziertes Eisen. — *Bella-Grasia-Pulver* ist in der Hauptsache ein Gemenge von Mais- und Bohnenmehl mit etwas Eigelb, Zucker und NaCl. *Bella-Grasia-Pillen* bestehen hauptsächlich aus Eiweiß (Hämoglobin?) und organisch gebundenem Eisen, vermutlich Eisensaccharat. (Pharmaz. Ztg. **53**. 552—53. 11/7. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

F. Zernik und **O. Kuhn**, *Untersuchung einiger Spezialitäten.* Dr. BAMBERGERS *Lupinapulver* enthält qualitativ die vom Darsteller angegebenen Stoffe, nämlich Condurangoextrakt, Citronensäure, Pepsin, MgO, MgO_2, Zucker, Milchzucker, Weizenstärke u. Menthol. — *Spermasid*, ein antikonzeptionelles Mittel, besteht im wesent-

Digitized by Google

lichen aus einem in Pastillenform gebrachten, anscheinend mit Citronellöl parfümierten Gemisch aus borsaurem und kohlensaurem Na, Weinsäure und Talkum. — *Cholelysin*, ein Cholagogum, kommt in fl. und Pulverform in den Handel. Das Pulver bestand aus 6,81% W. und 79,70% organischen Stoffen, darunter 61,04% Fettsäuren und 2,06% Gesamt-N, entsprechend 12,87% Eiweiß. An Asche lieferte das Präparat 13,49%, darunter 5,88% Na u. 0,03% Fe. Die quantitative Zus. des Pulvers, welches im wesentlichen aus Natronseife und Eiweiß besteht, scheint (vgl. Pharm. Zentralhalle **45**. 934) zu wechseln. (Apoth.-Ztg. **23**. 506. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Phosidin und Asferryl*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 4; C. **1908**. I. 1203.) Phosidin soll laut Prospekt 12% Fe, Asferryl 24% As und 12% Fe enthalten. Brieflichen Mitteilungen des Darstellers, C. SORGER, Frankfurt a/M., zufolge beträgt der As-Gehalt des Asferryls 23%, der Fe-Gehalt 18%. Die vom Vf. in Gemeinschaft mit **O. Kuhn** ausgeführte Unters. des Phosidins und Asferryls ergab folgende Werte. Phosidin: 27,48% W., 19,36, 19,41% Fe, 28,10% PO_4, auf wasserfreies Phosidin berechnet: 24,00% Fe u. 34,85% PO_4, bezw. 9,17% P. Asferryl: 10,13% W., 23,37% As, 18,08, 18,07% Fe, auf wasserfreies Asferryl berechnet: 26,00% As u. 20,22% Fe. (Apoth.-Ztg. **23**. 364—65. 20/5. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Nochmals das Pyrenol*. Vf. hält seine früheren Angaben über das Pyrenol in allen Punkten aufrecht und fordert den Fabrikanten des Pyrenols auf, die Ergebnisse der von THOMS, GADAMER und dem Vf. ausgeführten Unterss. in einer wissenschaftlich genügenden Weise zu widerlegen. (Apoth.-Ztg. **23**. 427 bis 428. 13/6.) DÜSTERBEHN.

Hermann Matthes und **Hermann Serger**, *Über künstliches, krystallisiertes Karlsbader Salz*. (Vgl. Apoth.-Ztg. **23**. 255; C. **1908**. I. 1790.) Vff. ergänzen ihre früheren Angaben, indem sie die Analysenresultate von Proben künstlichen, krystallisierten Karlsbader Salzes der Firma Dr. STRUVE in Dresden (I) u. KÖNIGSWARTER u. EBELL in Linden (II) angeben: Wassergehalt I u. II 55%; $Na_2CO_3 + 10H_2O$ I 2,5%, II 2,0%; NaCl I 0,25%, II 0,55%. (Apoth.-Ztg. **23**. 366. 20/5. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) HEIDUSCHKA.

E. Merck, *Über künstliches krystallisiertes Karlsbader Salz*. (Vgl. FREREICHS, Apoth. Ztg. **23**. 135; MATTHES u. SERGER Apoth. Ztg. **23**. 255; C. **1908**. I. 1790 und vorst. Ref.) Vf. legt dar, wie die chemische Industrie dazu gekommen ist, unter der Bezeichnung „künstliches krystallisiertes Karlsbader Salz" ein hauptsächlich aus krystallisiertem Na_2SO_4 bestehendes Prod. zu geben. Des weiteren wendet sich Vf. gegen eine Aufnahme der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum D. A. B. III. in das neue Arzneibuch, weil dieses Präparat reichliche Mengen Soda enthält. Das natürliche Salz enthält aber nicht Soda, sondern $NaHCO_3$ und die physiologische Wrkg. beider Salze ist nicht die gleiche. (Apoth. Ztg. **23**. 398. 3/6.) HEIDUSCHKA.

Edwin Dowzard, *Hyoscyamus muticus*. Kürzlich erschienen auf dem amerikanischem Markte größere Mengen der ägyptischen Varietät von Hyoscymus muticus, Vf. untersuchte diese Pflanze speziell darauf, ob ein oder mehrere Mydriatica darin enthalten seien. 4 kg der Droge wurden mit 94%ig. A. perkoliert, das eingedickte Perkolat mit 2%ig. HCl ausgeschüttelt, diese Lsg. mit NH_3 alkalisch gemacht und mit Chlf. extrahiert. Die so erhaltene Chlf.-Lsg. wurde wieder mit HCl behandelt und die saure Lsg. nach dem Alkalischmachen mit Chlf. ausgeschüttelt. Nach dem

Digitized by Google

Verdampfen des Chlf. im Vakuum wurden 0,65% eines schwach gefärbten Alkaloids erhalten. Ein Teil davon wurde in saurem W. gel. und mit Goldchlorid versetzt, es entstanden Ndd. in 6 Fraktionen, jede Fraktion wurde in h., angesäuertem W. gel. u. in 3 Fraktionen auskrystallisieren gelassen, so daß im ganzen 18 Fraktionen erhalten wurden, die FF. dieser bei ca. 100° getrockneten Niederschläge lagen zwischen 157,5—162°. Die FF. der Goldchloridsalze der 3 hauptsächlichsten Mydriatica sind bei *Atropin* 136—138°, *Hyoscyamin* 159—162°, *Hyoscin* 197—199°. — Das durch Behandeln der salzsauren Lsg. mit Tierkohle gereinigte Alkaloid hatte einen F. von 107° u. ein spezifisches Drehungsvermögen von —20,4°. Reines Hyoscyamin schmilzt bei 108°, sein Drehungsvermögen ist —21°, der F. von dem opt.-inakt. Atropin ist 111°, das Hyoscin ist linksdrehend und bei gewöhnlicher Temp. fl. Aus den erhaltenen Werten ist ersichtlich, daß das gewonnene Alkaloid aus reinem Hyoscyamin besteht. Die ägyptische Varietät von Hyoscyamus muticus ist in der therapeutischen Wrkg. der offizinellen Droge gleichwertig, wenn nicht überlegen u. gibt bessere Zubereitungen als letztere. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 201—4. Mai. Detroit, Michigan. Analyt. Abt. von PARKE, DAVIS & Co.) HEIDUSCHKA.

W. Schrauth, *Über Quecksilberheilmittel.* Vf. bespricht die Vers. auf synthetischem Wege Hg-haltige Antiluetika herzustellen, die möglichst alle Vorteile in sich vereinigten. Er ist der Ansicht, daß es bis heute nicht gelungen ist, dieses Problem in einwandfreier Weise zu lösen. Ein brauchbares Antiluetikum muß in W. schnell und ll. sein, die Lsg. darf Eiweiß nicht fällen, also zur subcutanen und intramuskulären Injektion verwendbar sein. Weiter muß die Resorption des Hg im Organismus allmählich und konstant sein, und endlich dürfen die Lsgg. durch Metalle nicht reduziert werden. Als aussichtsreich hält Vf. die Vers., das Hg an Fette oder wenigstens so an Fettsäuren zu binden, daß die Darst. von in W. l. Alkalisalzen möglich wird. (Chem.-Ztg. **32**. 577—78. 17/6. Charlottenburg.) HEIDUSCHKA.

André Lesure, *Sterilisation der für subcutane Injektionen bestimmten wässerigen Cocainchlorhydratlösungen im Autoklaven.* Die Sterilisation der wss. Cocainlsgg. hat zu zahlreichen Kontroversen Veranlassung gegeben. Vf. hat die Frage, ob es möglich sei, wss. Cocainchlorhydratlsgg. unter Druck bei 120° in bestimmten, nahezu neutralen (Jena, Serax), bezw. in gewöhnlichen Gläsern von mittlerer oder selbst erhöhter Alkalinität zu sterilisieren, ohne eine teilweise Zers. befürchten zu müssen, durch eine Reihe von Vers. zu beantworten versucht und dabei folgendes festgestellt. — 1. Durch eine polarimetrische Unters. lassen sich sehr geringe Veränderungen des Alkaloids nicht nachweisen. — 2. Die Bestst. des Cocains und der Benzoesäure, sowie der Nachweis des Methylalkohols lassen erkennen, daß in allen Gläsern ein Bruchteil des Alkaloids durch die Sterilisation bei 120° zers. wird. — 3. Diese Zers. ist um so größer, je alkalischer das Glas ist. — 4. Die Zers. ist in allen guten Gläsern (Jena, Serax) durchaus unwesentlich, da sie kaum $^1/_{125}$ der Gesamtmenge des Alkaloids beträgt. — 5. Selbst bei Verwendung gewöhnlicher Gläser ist, wenn dieselben nicht zu alkal. sind, der Verlust an Alkaloid durch die Sterilisation nur ein sehr geringer ($^1/_{60}$ bei gewöhnlichen weißen Gläsern). — 6. Die geringe Zers., welche in den besseren Gläsern (Jena, Serax) eintritt, scheint nicht durch die Hitze an und für sich, sondern durch die ungenügende Neutralität dieser Gefäße hervorgerufen zu werden, denn in Quarzgefäßen ist die Zers. gleich Null. — 7. Selbst die Erhitzung auf 100° (Wasserbad) bewirkt, wenn in Glasgefäßen gearbeitet wird, eine minimale Zers. des Alkaloids. — 8. Die Sterilisation der wss. Cocainchlorhydratlsgg. im Autoklaven bei 110—120° kann in allen Gläsern unbedenklich vorgenommen werden, deren Alkalinität 3 ccm $^1/_{100}$-n. Natronlauge pro 50 ccm

Digitized by Google

Fl. nach einstündigem Erhitzen auf 120° nicht allzusehr übersteigt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 474—80. 16/5. 526—31. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Eduard Hotter, *Das Ergebnis zweijähriger Wiesendüngungsversuche.* Als Hauptergebnis der in 44 Wirtschaften vorgenommenen einfachen Düngungsverss. (Thomasmehl + Kainit gegenüber Ungedüngt) ist hervorzuheben, daß die Nachwrkg. der Düngung im 2. Jahre eine sehr erhebliche und zum Teil größere war, als die Erstwirkung im Jahre der Düngung, und daß es vorteilhaft sein kann, die Wiesen nur alle 3—4 Jahre erneut zu düngen. Daneben ausgeführte Düngungen mit Kalk zeigten, daß die Kalkwrkg. vielfach erst im 2. Jahre zum Ausdruck kommt, u. daß eine Gabe von Kalk allein nur wenig einträglich ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 521—30. Mai.) MACH.

A. Stutzer, *Düngungsversuche mit Kalksalpeter zu Tabak und zu Tomaten, ausgeführt 1907 in der Vegetationsanlage des agrikultur-chemischen Instituts zu Königsberg.* Nach den vorliegenden Gefäßverss. hat der *Kalksalpeter* bei *Tabak* wie bei *Tomaten* eine Wrkg. gezeigt, die nicht wesentlich von der des Chilesalpeters verschieden war. Auch ist nach Vf. der Schluß zulässig, daß der Kalksalpeter die Brennbarkeit des Tabaks voraussichtlich nicht nachteilig beeinflussen wird. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 531—38. Mai.) MACH.

Frank T. Shutt, *Die befruchtende Wirkung des Schnees.* Frisch gefallener Schnee enthielt im Mittel mehrerer während eines Winters angestellter Unterss. 0,471 Tle. N in 1000000 Tln. Schnee, von denen 0,256 Tle. als freies NH_3, 0,052 Tle. als Albuminoid-NH_3 und 0,163 Tle. als Nitrate und Nitrite vorhanden waren; es entspricht dies in Anbetracht der örtlichen Verhältnisse (Ottawa) einer Zufuhr von N auf 1 Acker von 0,912 engl. Pfund. Die Verss. sollen fortgesetzt u. erweitert werden. (Transactions of the Royal Society of Canada [3] 1. 35; Chem. News 97. 243—44. 22/5.) RÜHLE.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Der Nährstoffverbrauch der Rübe im ersten Vegetationsjahre und seine Beziehungen zum Zuckergehalt der Wurzeln. II. Bericht.* Auf Grund ausgedehnter Verss. konnten Vff. feststellen, daß der Kaliverbrauch bei der Rübe im ersten Vegetationsjahr beeinflußt sein kann, durch Bodenbeschaffenheit, Düngung, Witterung u. Rübensamen. Unter günstigsten Bedingungen betrug der Minimalkaliverbrauch 156,9 kg auf 400 dz Rüben. In der Regel ist der Verbrauch ein höherer. Kaliumsalz- oder Stallmistdüngung erhöhen die Kaliaufnahme. Der Kaliverbrauch hängt in verschiedenen Böden von der im Boden vorhandenen Menge oder der Pflanze zugänglichen Menge Kali ab. Die Größe der Wurzel- und Zuckerernte hängt nur bis zu einer gewissen Grenze vom Kaliverbrauch ab. Die zuckerbildende Kraft des Kalis ist der verbrauchten Menge nicht direkt proportional. Zur B. von 100 Tln. Zucker werden minimal 2,1, maximal 5,8 Tle. Kali verbraucht. Die Rübe lagert im Kraut einen größeren Kalianteil ab, als in der Wurzel. Bei größerem Kaliverbrauch scheidet sie in der Wurzel einen kleineren prozentuellen Anteil der Gesamtmenge aus und umgekehrt. In der Wurzel waren 41,5—32,1% des verbrauchten Kalis niedergelegt. Manche Samen setzen in der Wurzel mehr Kali ab, andere weniger. Für Fabrikzwecke ist die Rübe vorteilhafter, die in der Wurzel am wenigsten Kali ablagert. Umfangreiche Tabellen sind den Verss. bei-

Digitized by Google

gefügt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 559—75. Juli. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

F. Strohmer, H. Briem und **O. Fallada**, *Untersuchungen über das Abblatten der Zuckerrüben*. Nach einer historischen Einleitung teilen Vff. die Resultate eigener Verss. über den Einfluß des Abblattens auf die Zus. der Rüben mit. Es wurde festgestellt, daß durch das vollständige Entblättern der Zuckerrüben sowohl die Gesamternte, als auch der Zuckerertrag herabgesetzt wird. Auch ein nur teilweises Entblättern ergab einen Ausfall in beiden Richtungen. Die unbedingte Schädigung ist am größten, wenn das Entlauben unmittelbar vor dem Eintritt jener Wachstumsperiode, in der die größte Zuckerbildung in den Blättern stattfindet, geschieht (Ende Juli, Anfang August), und daß der Wert des prozentischen Zuckergehaltes der geernteten entblätterten Rüben hauptsächlich von dem Zeitpunkt abhängig ist, in dem die Pflanzen ihres Blattapp. beraubt werden. Ferner bewirkt ein frühzeitiges vollständiges Entblättern eine Erhöhung des Aschengehaltes und der Rohfaser in den Rüben. Entblätterte Rüben zeigen fast dieselben Veränderungen wie bei Lichtmangel erwachsene Rüben. Durch das Entblättern wird ferner der Gesamtoxalsäuregehalt u. auch die wasserl. Oxalsäure wesentlich erhöht. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 175—86. Juli. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. Rübenzuckerindustrie.) BRAHM.

H. Uzel, *Mitteilung über Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen im Jahre 1906*. Im Anschluß an eine frühere Mitteilung über Rübennematoden (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 262; C. **1908**. I. 1081) berichtet Vf. über Schädlinge und Krankheiten der Zuckerrübe, die an der dortigen phytopathologischen Abteilung festgestellt wurden. Es wurden beobachtet die Milbenspinne (Tetranychus), Wurzelbrand, Herzfäule, Trockenfäule, Drahtwürmer, die schwarze Blattlaus, ferner Clasterosporium putrefaciens und Cercospora beticola, zwei Pilze. Geringeren Schaden verursachten die Larven der Runkelfliege, Feldmäuse, Erdraupen und die Larven der Gartenhaarmücke (Bibio hortulans).

Verschiedene seltenere Schädlinge werden noch mitgeteilt, ebenso Schutzmaßregeln gegen einzelne derselben, die Resultate eines Übertragungsvers. des Pilzes Rhizoctonia violacea von der Zuckerrübe auf Luzerne u. Möhren u. die Resultate des Abstreifens des Zuckerrübenlaubes mit einem Fangnetz unter Angabe der dabei aufgefundenen Insekten. Diese Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 575—83. Juli. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

J. König und **J. Schluckebier**, *Über den Einfluß des Futterfettes auf das Körperfett bei Schweinen, mit besonderer Berücksichtigung des Verbleibs des Phytosterins*. Die Verss. bezwecken, die Ergebnisse früherer, von anderen Seiten angestellter Fütterungsverss., die kurz besprochen werden, zu erweitern, sowohl hinsichtlich der Arten des Futterfettes, als auch des Umfanges der Unterss. des Körperfettes, insbesondere aber auch hinsichtlich des Verbleibs des Futterphytosterins, das bis jetzt weder im Körperfett, noch in der Milch aufgefunden worden ist.

Zu den Verss. dienten 6—8-wöchige Schweine; je 2 wurden gefüttert mit Milch und Kartoffeln (78 Tage), Kartoffeln (70 Tage), Mais (90 Tage), Baumwollsaatmehl (52 Tage), Cocosnußkuchen (144 Tage), Sesamöl (70 Tage) und Fleischfuttermehl (73 Tage); ein Vers. mit Erdnußmehl mußte abgebrochen werden. Um die Freßlust anzuregen, mußten zum Teil Milch und Gerstenmehl als Beifutter gegeben werden. Die Fettgewebe des Rückens, des Kopfes, der Schinken, des Bauchspeckes und Flomenfettes wurden getrennt voneinander zerschnitten und auf dem Wasserbade

Digitized by Google

ausgelassen; die letzten Reste Fettes wurden den Geweben durch Ä. entzogen. Außerdem wurden Leber, Gehirn und Galle der Schweine der einzelnen Versuchsreihen zur Prüfung des Fettes auf Cholesterin gesammelt.

I. Untersuchung der Körperfette. Sie geschah durch Best. des F., der VZ., der Jodzahl und der Refraktometerzahl bei 40°; die beiden letzten Konstanten wurden sowohl vom Fett als auch dessen fl. Fettsäuren bestimmt. Die Ergebnisse der Unters. sind, daß der Einfluß der Futterfette auf die Körperfette unverkennbar ist, wie durch Vergleich mit dem Körperfette zweier Saugferkel festgestellt wurde; ferner, daß die einzelnen Körperfette im Mittel der 7 Versuchsreihen in ihren Konstanten keine wesentlichen Unterschiede zeigen, mit Ausnahme des Flomenfettes, dessen F. bedeutend höher (bei 41°) liegt, und dessen Jodzahl niedriger ist (58,2), als bei den anderen Fetten. Die Fette von allen 5 Körperteilen der mit Baumwollsamenöl gefütterten Schweine zeigen eine positive HALPHENsche Rk. u. ebenso bei Fütterung mit Sesamöl eine positive BAUDOUINsche Rk., die auch noch scharf bei der für die Unters. von Margarine vorgeschriebenen Verdünnung eintrat. Demnach verhält sich Sesamöl bei Schweinen und Milchkühen verschieden, denn bisher konnte der die BAUDOUINsche Rk. gebende Stoff bei Fütterung von Sesamöl im Milchfett nicht nachgewiesen werden. — II. Der unverseifbare Anteil (Phytosterin oder Cholesterin) im Futter- und Kotfett. Es wurde das Futterfett der 7 Versuchsreihen u. das des entsprechenden Kotes, sowie Erbsenfett und Erbsenkotfett untersucht, außerdem Leber und Gehirn der Versuchstiere. Die Darst. des Phytosterins, bezw. Cholesterins geschah nach BÖMER (J. KÖNIG, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl., S. 534). Es ergab sich, daß das Kotfett stets mehr Unverseifbares enthielt als das Futterfett, worauf schon LÜHRIG hinweist (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 2. 484; C. 99. II. 215), und daß der nicht krystallisierende Anteil davon im Kotfett höher war als im Futterfett. Das Phytosterin und Cholesterin des Futters erschien im Kot zum Teil als Koprosterin, das nach NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1155; C. 1906. I. 1326) durch Reduktion hieraus entsteht. Bei Fütterung mit Baumwollsaatmehl und mit Sesammehl war die Menge des Unverseifbaren im Kote etwas geringer als im Futter. — III. Der unverseifbare Anteil der Körper- und Organfette. In den Körper- und Organfetten sämtlicher Versuchstiere ließ sich entsprechend den bisherigen Erfahrungen nur Cholesterin nachweisen. Demnach ist die Phytosterinacetatprobe von BÖMER nach wie vor zum Nachweise von Verfälschungen tierischer Fette mit pflanzlichen Fetten zu benutzen. Wegen der Einzelheiten der sämtlichen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 641—61. 1/6. Münster i. W.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

Emil Hatschek, *Der Mechanismus des Filtrierens.* Vf. erörtert den Einfluß der relativen Größen der zu filtrierenden Teilchen und der Filteröffnungen auf das Filtrieren, sowie die Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druck und bespricht im Anschluß hieran die verschiedenen Arten von Filtern u. das Verhalten mehrerer Ndd., an der Hand ihrer mkr. Photographien, beim Filtrieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 538—44. 15/6. [4/5.*] London Section.) FRANZ.

P. Jégou, *Apparatur zur Untersuchung der Empfindlichkeit von elektrolytischen Anzeigern.* Es wird die Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe die von BRANLY (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 527; C. 1908. I. 1513) mitgeteilten Resultate über die Steigerung der Empfindlichkeit von elektrolytischen Anzeigern durch

Digitized by Google

Wärme erzielt wurden. Es ist schwierig, zu verschiedenen Zeiten an das Ohr gelangende Telephontöne in bezug auf ihre Stärke zu vergleichen. Exaktere Vergleiche ermöglicht die objektive Methode des Vfs. Die dünne Drahtwicklung eines kleinen Transformators wird an Stelle des Telephons in Serie mit dem elektrolytischen Anzeiger, der stärkere Draht in Serie mit den Telephonempfängern geschaltet. Die beiden Wicklungen lassen sich längs einer Noniusskala gegeneinander verschieben. Man verschiebt so lange, bis das Geräusch in den Telephonen vollständig verstummt, und liest ab. Eine Steigerung der Empfindlichkeit des Anzeigers läßt sich leicht dadurch erkennen, daß sich die Stelle des Tonminimums verschiebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1256—58. 15/6.*.) BRILL.

S. W. Parr, *Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.* Der hauptsächliche Inhalt dieser Abhandlung ist nach Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1606; C. **1908**. I. 165 referiert worden. Hervorzuheben wäre noch folgendes: In Amerika ist zur Darst. von H_2O- und CO_2-freiem, sehr gleichmäßigem *Natriumperoxyd* ein besonderes Verbrennungsverf. vereinbart. Das Prod. wird luftdicht versiegelt in Zinnbüchsen von solcher Größe *aufbewahrt*, daß der ganze Inhalt auf einmal in den Glasbehälter entleert werden kann, aus dem es weiter verwendet wird. Zum Verschluß eignet sich nur ein Krug mit Hebelverschluß, ähnlich dem der Bierflaschen. — Peroxyd, welches das geringste Volumen an disponiblem O entwickelt, ergibt auch eine höhere Wärmeziffer; es hat Feuchtigkeit absorbiert, die Formel $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ angenommen und gibt bei der Verbrennung eine Wärmeentw. — Bestes *Naphthalin* von MERCK und KAHLBAUM enthält 0,16, resp. 0,13% S. — Ursachen der Explosionen der Bombe können sein: a) Überladung an Brennstoffen; die Sicherheitsgrenze scheint bei ungefähr 1,5 g Verbrennungszuschlag zu 10 g Na_2O_2 zu liegen; oder es wird die gebräuchliche Menge von $^1/_2$ g brennbarer Stoffe auf das Na_2O_2 geschüttet und die M. nur oberflächlich, statt durch Schütteln gründlich gemischt. — b) Ein lose eingeschraubtes oder fehlerhaftes Gasrohr. Die Enden der Patrone müssen ordentlich versiegelt u. festgehalten werden; unter und über dem Gasrohr muß vollständige Berührung zwischen W. und Metall bestehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 970—76. 15/5. [23/1.] Univ. von Illinois.) BLOCH.

G. Romijn, *Die biologische Beurteilung des Wassers nach Flora und Fauna.* Eine Besprechung der im Trinkwasser vorkommenden Pflanzen und Tiere und der Mittel zu ihrer Best., Aufstellung von Leitsätzen über die Bedeutung der biologischen Trinkwasseruntersuchung u. Literaturübersicht. (Erster Bericht zur Konferenz der Nahrungsmittelchemiker am 15. Juli 1908 in Zaandam. Beilage zu Chemisch Weekblad 30/5. 1908. 20 Seiten.) LEIMBACH.

H. Noll, *Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Wasser. Nach G. Lunge.* Vf. will seine Korrektur (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 640; C. **1908**. I. 1739) des LUNGEschen Verf. nur für Wässer mit höherem Eisengehalt befürworten, z. B. für Wässer mit 50 mg Fe_2O_3 und mehr in 1 l, die Vf. wiederholt untersucht hat, und die sich, wenn ihre sonstigen Eigenschaften nicht dagegen sprechen, nach ihrer Enteisenung als Gebrauchswässer verwenden lassen. Der Ansicht LUNGEs (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 833; C. **1908**. I. 2201), daß nach dessen Verf. bei gewöhnlichen Trink- und Gebrauchswässern keine Fehler entstehen könnten, kann Vf. nicht durchaus beistimmen, da z. B. bei einem Gehalt von 20 mg Fe_2O_3 in 1 l die temporäre Härte hiernach um 1,4° zu hoch gefunden würde. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1455—56. 3/7. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. Direktor: Prof. Dr. DUNBAR.) RÜHLE.

Digitized by Google

S. F. Acree, *Über die Theorie der Indicatoren und die Reaktionen der Phthaleine und deren Salze.* STIEGLITZ (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1112; C. **1904**. I. 210) hat die Theorie aufgestellt, daß *Phenolphthalein* sich wie eine tautomere Verb. verhalte, u. daß dessen rote Salze die Salze einer Carbonsäure, nicht eines Phenols seien, welche die Konstitution $(MOOCC_6H_4)(HOC_6H_4)C:C_6H_4:O$ besäßen. Der stark chromophore Chinoidkomplex $(:C_6H_4:O)$ gäbe eine Erklärung für das Auftreten intensiver Färbung, das vollkommen den die Färbung organ. Verbb. bestimmenden Gesetzen entspräche. Die Affinitätskonstante des Phenolphthaleins und dessen Tendenz zur B. roter Salze hat STIEGLITZ in einer Gleichung zum Ausdruck gebracht. Vf. hat schon früher (Amer. Chem. Journ. **37**. 71; **39**. 429) diese Anschauungen u. die STIEGLITZsche Gleichung als unrichtig bezeichnet und erörtert in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher die Gründe, die gegen die STIEGLITZsche Auffassung sprechen. Aus den Unterss. des Vfs. und anderer Autoren geht hervor, daß die hauptsächlichste Ursache der Färbung der Salze von Verbb. wie Aurin, Phenolphthalein etc. nicht in der B. eines Chinonkomplexes, sondern in der B. eines Phenolsalzes einer solchen Chinonverb. zu suchen ist. Vf. bezeichnet diese Gruppe als Chinonphenolatgruppe. Diese gefärbte Gruppe kann in einer oder mehreren Formen (I. u. II.) im Gleichgewicht vorhanden sein, und die mechanische inter- oder intramolekulare Umwandlung der einen in die andere oder eine entsprechende Elektronenwanderung ist wahrscheinlich mit den Farbänderungen verknüpft.

$$(\overset{+-}{H}OC_6H_4)_2C:C_6H_4:O + \overset{+-}{K}OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{I.}}{(\overset{+-}{H}OC_6H_4)(\overset{+-}{K}OC_6H_4)C:C_6H_4:O} \rightleftharpoons \underset{\text{II.}}{(HOC_6H_4)\underset{\substack{|\\ C_6H_4O}}{C}:C_6H_4-\overset{+-}{O}K}$$

Phenolphthalein ist ein brauchbarer Indicator nicht, weil es das von STIEGLITZ geforderte monobasische Salz $(\overset{+-}{K}OOCC_6H_4)(HOC_6H_4)C:C_6H_4:O$, sondern das dibasische Salz $(\overset{+-}{K}OOCC_6H_4)(\overset{+-}{K}OC_6H_4)C:C_6H_4:O$ bildet.

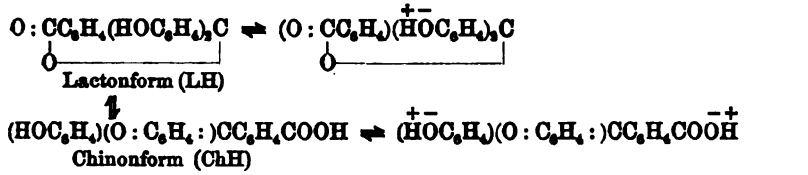
Vollkommen entsprechend wie beim Phenolphthalein ist beim *Rosanilin* und ähnlichen Verbb. nicht, wie STIEGLITZ annimmt, die gefärbte Chinongruppe, sondern die durch inter- oder intramolekulare Vereinigung des Chinonkomplexes mit dem freien Anilin gebildete Gruppe des Farbstoffs die hauptsächlichste Ursache der Färbung. Eine der möglichen Verbindungsarten ist in der folgenden Gleichung durch die punktierte Linie bezeichnet:

$$\left.\begin{array}{l} (NH_2C_6H_4)_3COH \rightleftharpoons (NH_2C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH_2OH \\ \quad\Updownarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \Updownarrow \\ (NH_2C_6H_4)_3\overset{+}{C} + \overset{-}{O}H \quad (NH_2C_6H_4)_2C:C_6H_4:\overset{+}{N}H_2 + \overset{-}{O}H \end{array}\right\} \rightleftharpoons (NH_2C_6H_4)_2C:C_6H_4:\overset{+}{N}H_2\overset{-}{O}H$$

In Analogie mit den gefärbten Verbb. der Chinhydrone u. Phenochinone nennt Vf. diese gefärbten Verbb. Chinaminone.

Die von STIEGLITZ als Ausdruck der Affinitätskonstante des Phenolphthaleins gegebene Gleichung: $C_{Ch} \times C_H = K'' \times C_{LH}$ zieht nur die Dissoziation der Carboxylgruppe in Betracht und kann deshalb die Affinitätskonstante dieser tautomeren zweibasischen S. nicht wiedergeben, in der sowohl die Carboxylgruppe, als auch die Phenolgruppe in der folgenden Weise H-Ione liefern:

Digitized by Google



Unter Berücksichtigung der vom Vf. für die Affinitätskonstanten tautomerer Verbb. entwickelten Gesichtspunkte (Amer. Chem. Journ. **38**. 1; C. **1907**. II. 1172) wird die Affinitätskonstante so genau, als es mittels der jetzigen experimentellen Methoden möglich ist, durch die von der STIEGLITZschen sehr verschiedene Gleichung: $\frac{(C_{LH} + C_{ChH}) \times C_H}{(C_{LH_2} + C_{ChH_2})} = \frac{K_2 + K_1K_2}{1 + K_2} = K$ wiedergegeben. Die STIEGLITZsche Gleichung gibt nicht nur nicht die Affinitätskonstante des Phenolphthaleins wieder, sondern zeigt auch nicht die Tendenz des Phenolphthaleins zur Bildung roter Salze, und zwar deshalb, weil sie nur die Tendenz zur Bildung eines Salzes $(\overset{+-}{M}OOCC_6H_4)(HOC_6H_4)C:C_6H_4:O$ wiedergibt, welches nicht das hauptsächlich in Betracht kommende gefärbte Salz $(\overset{+-}{M}OOCC_6H_4)(\overset{+-}{M}OC_6H_4)C:C_6H_4:O$ ist. Die vom Vf. entwickelten Anschauungen über tautomere SS. u. Salze machen nicht nur die beim Phenolphthalein, Fluorescein etc. auftretenden Farbänderungen leichter verständlich, sondern erklären es auch, daß verschiedenartige Ester gebildet werden, wenn Alkylhalogenide auf die Salze solcher Verbb. einwirken. (Amer. Chem. Journ. **39**. 528—46. April. [6/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

H. J. Hamburger, J. F. de Boer und **G. A. Kalverkamp**, *Injektionen mit Eiweiß- und Serumtusche zu mikroskopischen Zwecken.* Auf Grund eingehender Verss. mit kaltflüssigen Injektionsmassen zur Herst. histologischer Präparate empfehlen Vff. eine Mischung von filtrierter Hühnereiweißlsg. mit GÜNTHER WAGNERscher flüssiger Perltusche im Verhältnis 1 + 1. An Stelle von Eiweiß kann auch Blutserum (3 Vol. Serum + 2 Vol. Perltusche) genommen werden. Das Blutserum braucht nicht von derselben Tierspezies zu stammen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 1—3. 23/6. [17/3.] Groningen. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

C. **Francis Bödecker**, *Celloidinentkalkungs- und -entkieselungsmethode.* Zur Entkalkung und Entkieselung von Objekten, die wenig organische Substanz enthalten, empfiehlt Vf. ein Verf., das darauf beruht, daß Celloidin, sobald die S. die anorganischen Substanzen gelöst hat, an deren Platz tritt und die feinen organischen Strukturen vor dem Zusammenfallen schützt. Die Ausführung der Celloidinentkalkungsmethode geschieht in nachfolgender Weise. Nach Fixierung passiert das Präparat folgende Fll.: A. 40%ig. 1 Stde., A. 70%ig. 1/2 Stde., A. 96%ig. 1/2 Stde., absol. A. 12 Stdn., Ä. und absol. A. 1 Stde., dünnes Celloidin 12 Stdn., säuerliches Celloidin 1 Woche bis 2 Monate. Nachdem die Entkalkung vollzogen ist, wird ein Block ausgeschnitten in der Weise, daß man einen 3 mm breiten Rand Celloidin um das Präparat herum mitsamt demselben heraushebt. Der Block geht nun weiter durch A. 70%ig. 6 Stdn., A. 40%ig. 2 Stdn., 5%ig. wss. Alaunlsg. 12 Stdn., fließendes W. 12 Stdn., A. 40%ig. 1 Stde., A. 70%ig. 1/2 Stde., A. 96%ig. 1/2 Stde., absol. A. 10 Minuten, Carbolsäurekrystalle 1/2, Chlf. 1/2 oder Anilin 1/2 12—24 Stdn. Das Anilin oder Carbolsäure und Chlf. muß mehrere Male gewechselt werden so lange, bis das Präparat durchsichtig erscheint,

Digitized by Google

dann wird dem vorhandenen Volumen ein gleiches Quantum Chlf. zugesetzt und 6 Stdn. stehen gelassen. Endlich wird das Präparat 12 Stdn. in reines Chlf. gebracht. Dann auf dem Paraffinofen mit Chlf. und Paraffin 6 Stdn. zusammengebracht, im Paraffinofen 6 Stdn. in weiches Paraffin vom F. 45° und 12 Stdn. in hartes Paraffin vom F. 58° gebracht. Die Zeitdauer, während der das Präparat in den verschiedenen Reagenzien verweilt, variiert nach Größe und Durchlässigkeit des Objektes. Obige Angaben gelten für ein Präparat von 2 mm Stärke u. 4 mm Länge und Breite. Um 50 ccm saures Celloidin herzustellen, nimmt man 5 ccm HNO_3, die mit 20 ccm Ä. und absol. A. verdünnt ist, und fügt diese Mischung unter Umrühren tropfenweise zu 30 ccm Celloidin. (Ztschr. f. wss. Mikroskop. **25**. 21—29. 23/6. [28/4.] Berlin.) BRAHM.

A. Breckner, *Zur doppelten Einbettung in Celloidin und Paraffin.* Vf. empfiehlt zur Einbettung von kleinen Objekten, Plankton, eine Kombination von Celloidin u. Paraffin. Die wie für die gewöhnliche Paraffineinbettung vorbereiteten Objekte bringt man aus dem absol. A. in eine 2—3%ig. Celloidinlsg. (5 g lufttrockenes Celloidin werden in 100 g absol. A. und 100 g Ä. gelöst). Je nach Größe verbleiben die Objekte mehrere Stunden bis Tage in dieser Lsg. Sodann werden dieselben 5—10 Stdn. in Chlf. gebracht, dann in Bzl., dann in angewärmtes Bzl., das Paraffin aufgelöst enthält, und dann in reines geschmolzenes Paraffin mehrere Stunden bis zur vollkommenen Durchtränkung. Die Schnitte werden wie gewöhnliche Paraffinschnitte behandelt. Die neue kombinierte Methode vereinigt alle Vorteile einer reinen Paraffineinbettung und mehrere des Celloidins. (Ztschr. f. wss. Mikroskop. **25**. 29—32. 23/6. [1/4.] Kiel. Univ. Zoolog. Inst.) BRAHM.

Wera Dantschakow, *Zur Herstellung der Celloidinserien.* Da die Celloidineinbettung sowohl für Gewebe des erwachsenen Organismus, als auch in der Embryologie erfolgreich gebraucht wurde, teilt Verfasserin eine Methode zur Herst. von tadellosen Celloidinschnittserien mit, die im Prinzip der RUBASCHKINschen Methode ähnelt, aber durch einige praktische Modifikationen verbessert ist. Die Ausführung geschieht in nachstehender Weise. Das in Celloidin eingebettete und in 75%igen A. aufbewahrte Objekt wird in 55—60%igem A. geschnitten und die Schnitte schon auf der Klinge mit dem Pinsel ausgerollt. Bis eine genügende Anzahl Schnitte vorhanden sind, bleiben dieselben in bestimmter Reihenfolge auf dem Messer liegen. Dann werden dieselben mit einem breiten, biegsamen Spatel einzeln oder zu mehreren auf den mit Eiweiß beschickten Objektträger gebracht. Der Überfluß des A. wird entfernt, und die Schnitte werden dadurch geglättet, daß man sie mit 4fach zusammengefaltetem Filtrierpapier fest an das Glas andrückt. Dann tröpfelt man auf die Schnitte eine Mischung von 2 Tln. Nelkenöl und 1 Tl. Anilin und läßt 1—2 Minuten einwirken, bis die Schnitte gänzlich aufgehellt sind. Das Öl wird dann abgegossen, die Schnitte nochmals mit Filtrierpapier angepreßt und der Objektträger in 96%igen A. gelegt. Dann folgt nochmaliges Einlegen in 96%igen A., absol. A., A.-Ä., absol. A., 96%igen A., 75%igen A. und dann in W. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 32—37. 23/6. [10/4.] Moskau. Kaiserl. Univ. Histol. Inst.) BRAHM.

L. Neumayer, *Zur Technik der Celloidineinbettung.* Behufs Anwendung eines möglichst wasserfreien Einbettungsmaterials bei der Celloidineinbettung empfiehlt Vf. das Einbringen der einzubettenden Objekte, die sich in einem Glasschälchen befinden, in einen Exsiccator, der mit gebranntem $CuSO_4$ und absol. A. beschickt ist. Auch Calciumcarbid eignet sich zur Entwässerung. Bei mehreren Objekten empfiehlt sich die Benutzung von Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel. Das

Digitized by Google

verwendete Celloidin zeigt bei diesem Verf. keinerlei Trübung, vorausgesetzt, daß die Objekte vor dem Einbringen wasserfrei waren. Nach der Einbettung kommen die Stücke auf einen Stabilitblock, werden mit der dicksten Celloidinlsg. überschichtet und 15—20 Minuten unter einer Glasglocke der Luft und 30 Minuten den Dämpfen 70—80%igen A. ausgesetzt und dann in 70—80%igen A. durchgehärtet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 38—41. 23/6. [15/4.] München.) BRAHM.

Birger Carlson und **Julius Gelhaar**, *Über Chlorit und Hypochlorit in Chloraten, deren Nachweis und quantitative Bestimmung.* Da die von GARTENMEISTER (Chem.-Ztg. **31**. 174; C. **1907**. I. 1565) vorgeschlagene Prüfung sehr ungleichmäßige Ergebnisse liefert und fast in jedem, selbst reinstem Chlorat Chlorit und Hypochlorit anzeigt, haben Vff. eine genaue Vorschrift für Vornahme der Prüfung ausgearbeitet. Sie beruht darauf, daß *unterchlorige Säure* und ihre Salze in alkal., neutraler oder saurer Lsg. sofort mit Jodkaliumstärke Blaufärbung geben, *chlorige Säure* und ihre Salze aber nur in saurer Lsg.; es genügt der kleinste Überschuß an S., um die Rk. sofort auszulösen.

I. Qualitativer Nachweis: Eine Lsg. von 5 g Chlorat in 100 ccm k. W. wird mit einem Tropfen Jodkaliumstärke versetzt. Tritt Blaufärbung nicht sofort ein, so ist Hypochlorit nicht zugegen; tritt eine solche auch nach Zusatz von 2 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 nicht sogleich ein, so ist außerdem auch Chlorit nicht vorhanden. Die Rk. ist sehr genau; es geben noch 0,000002% Hypochlorit oder Chlorit in der Lsg. nach einigen Minuten eine schwache Bläuung, die bei letzterem etwas träger als bei ersterem eintritt; dies entspricht unter den Verhältnissen des Vers. etwa 0,00004% Hypochlorit oder Chlorit im Chlorate. Die Erkennung der Blaufärbung bei großen Verdünnungen wird erleichtert durch den Farbenumschlag, der beim Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat vor sich geht.

II. Quantitative Bestimmung. Nach vorstehendem Verf. kann Chlorit qualitativ nicht neben Hypochlorit nachgewiesen werden, wohl aber durch quantitative Best. Zu dem Zwecke ist letzteres zunächst, wie üblich, mit $^1/_{10}$-n. As_2O_3 u. Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zu bestimmen; zur darauffolgenden Best. des Chlorits eignet sich die für reines Chlorit brauchbare Best. mit KJ in schwefelsaurer Lsg. u. Titrieren des Jods mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat nicht besonders, wohl aber ist dies hinreichend genau mit Indigo möglich. Hierzu dient eine Lsg. von etwa 6 g indigoschwefelsaurem Natrium in 1 l und eine etwa $^1/_{20}$-n. Thiosulfatlsg., gegen eine jodometrisch bestimmte Chloritlsg. eingestellt. Zu der zu untersuchenden Chloratlsg. wird zunächst die dem zuvor besonders ermittelten Gehalte an Hypochlorit entsprechende Menge As_2O_3 zugefügt, dann auf 250 ccm verd., wenn nötig, mit H_2SO_4 schwach angesäuert und bei 95° schnell mit der Indigolsg. titriert.

Nach den vorstehenden Verff. haben Vff. verschiedene Handelschlorate untersucht, ohne je Spuren von Hypochloriten und Chloriten finden zu können. Beide Verbb. kommen demnach in Handelschloraten wohl nie vor, so daß die von GARTENMEISTER (l. c.) empfohlene Prüfung in der Ausführung der Vff. überflüssig erscheint, und auch die Ausführungen von COULRU (Chem.-Ztg. **31**. 217; C. **1907**. I. 1566) gegenstandslos werden. (Chem.-Ztg. **32**. 604—5. 24/6. 633—34. 1/7. Mänsbo, [Schweden].) RÜHLE.

G. Missen, *Colorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl.* Verd. Lagg. von P und Vd in HNO_3 geben in der Kälte mit Ammoniummolybdat eine orangegelbe Färbung, der Stärke der vorhandenen Menge P entsprechend. Es wird 1 g Stahl in 20 ccm HNO_3 (1,20) gel., nach dem Aufkochen mit 10 ccm $KMnO_4$ (8 g auf 1 l) mit 10 ccm H_2O_2 (Lösen des Manganoxyds), und hierauf mit 10 ccm Vd-Lsg. versetzt und das H_2O_2 durch Aufkochen vertrieben. Nach dem Abkühlen wird auf

Digitized by Google

60—65 ccm verd., mit 10 ccm Ammoniummolybdatlsg. (10%ig.) versetzt und auf 80 ccm ergänzt. Nach 2—3 Minuten wird die entstandene Färbung mit solchen von Normalstählen verglichen. Ein Vers. ist in 10 Minuten auszuführen. (Chem.-Ztg. **32**. 633. 1/7. Seraing. Lab. COCKERILL.) RÜHLE.

W. Moeller, *Zur titrimetrischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Das von KOHN (Chem.-Ztg. **32**. 475; C. **1908**. I. 2205) vorgeschlagene Verf. gibt an wasserlöslicher P_2O_5 durchschnittlich 0,1—0,4% zu wenig; der Mindergehalt richtet sich nach den Rohstoffen, aus denen das untersuchte Superphosphat hergestellt wurde, und steigt mit deren Eisen- und Tonerdegehalt, da die sauren Eisen- und Tonerdephosphate zum Teil mittitriert werden; demnach ist er bei Floridasuperphosphaten am höchsten, bei Ozeansuperphosphaten am niedrigsten. Da sich durch Verwendung zweier Indicatoren die durch geringes Übertitrieren bedingten Fehlerquellen zum Teil ausgleichen, so kann das KOHNsche Verf. in einigen Fällen höhere Werte als das Citratverf. u. in vielen Fällen, bei Superphosphaten mit geringem Eisengehalte, richtige Werte geben. Das Verf. ist demnach höchstens als Betriebsverf. brauchbar, nicht aber zur Wertbest. von Superphosphaten im Handel. (Chem.-Ztg. **32**. 631—32. 1/7. Memel.) RÜHLE.

Marcel Guedras, *Bestimmung des Arsens in Eisenerzen.* In einem Kolben von 500 ccm Inhalt werden 1 g des feinst gepulverten Erzes und 5 g $SnCl_2$ mit etwa 150 ccm HCl gekocht und das Destillat in einer graduierten Vorlage von 100 ccm Inhalt, die 50 ccm W. enthält, aufgefangen. Die Dest. wird abgebrochen, wenn 40 ccm übergegangen sind. Im Destillat wird das $AsCl_3$ nach dem Neutralisieren und schwachem Ansäuern und Zusatz einiger Gramme Natriumbicarbonat, wie üblich, mit Jod titriert. Nach diesem Verf. werden selbst die härtesten Erze in einigen Minuten zers. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 251—52. 28/6.) RÜHLE.

E. Salkowski, *Über den Nachweis des Arsens im Harn.* Statt des üblichen Oxydationsverf. mit HCl + $KClO_3$ benutzt Vf. folgende Methoden. 1. Schmelzverfahren. Der Harn (untersucht wurden nur Kaninchenharne) wird bei neutraler Rk. eingedampft, mit ca. 150 ccm A. extrahiert, filtriert, der Alkoholauszug verdunstet, auf den h. Rückstand 12—15 ccm HNO_3 (D. 1,48) gegossen und eingedampft. Der gelbliche Rückstand unter Zusatz von K_2CO_3 in W. gel., die trübe Lsg. in eine Platinschale gebracht, auf Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft, dazu 15 g Salpetermischung (2 Tle. KNO_3, 1 Tl. Na_2CO_3), welche die Fl. ganz aufsaugt, Schmelzen. Die Schmelze in W. gel., filtriert, Filtrat im Kolben mit H_2SO_4 angesäuert, zur Entfernung von CO_2 und salpetriger S. gekocht, eingedampft, mit A. gefällt, die alkoh. Lsg. abfiltriert, eingedampft, der Rückstand mit W. in den Kjeldahlkolben, 8—10 ccm konz. H_2SO_4 hinzugesetzt, ca. 1 Stde. erhitzt, nach dem Erkalten W. hinzugesetzt. Die schwefelsaure Lsg. in den MARSHschen App. 2. Modifiziertes A. NEUMANNsches Verfahren. Die Unterschiede gegen das NEUMANNsche Verf. bestehen im folgenden. Es wird nicht der eingedampfte Harn selbst oxydiert, sondern der Abdampfrückstand des Alkoholauszuges. Es wird eine HNO_3 von D. 1,48 angewandt und diese zunächst für sich allein angewendet, indem man 15 ccm derselben (für die Tagesquantität Harn eines Kaninchens) direkt in die noch h. Schale gießt („Voroxydation"). Die H_2SO_4 (10 ccm) wird erst nachträglich hinzugesetzt, nachdem die salpetersaure Lsg. in den Kolben gebracht wird. Es wird nicht ein H_2SO_4—HNO_3-Gemisch nachtropfen gelassen, sondern nur einigemal mit der Pipette je ½ ccm HNO_3 von D. 1,48 hinzugesetzt. — Bei Ggw. von arseniger S., bezw. arsenigsaurem Alkali ist (beim stark alkal. reagierenden Kaninchenharn) das Arsen nicht im Alkoholauszug, sondern im Nd. zu suchen; dies gilt für

Digitized by Google

ionisiertes As überhaupt, welches sich somit auf diesem Wege von organisch gebundenem unterscheiden läßt. — Was die Best. des As nach MARSH anlangt, so ist zu bemerken, daß Ggw. von HNO_3 und Nitraten störend wirkt, geringe Mengen von gleichzeitig mit dem H sich entwickelnden H_2S den direkten Nachweis von zu Kaninchenharn zugesetzter arseniger S. vereiteln. Über viele Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiolog. Ch. **56**. 95—114. 11/6. [26/4.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

O. Brunck, *Metallanalyse.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem.-Ztg. **32**. 549—50. 6/6. 562—64. 10/6.) BLOCH.

H. Wdowiszewski, *Zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl und Chromnickelstahl mit Dimethylglyoxim.* Man löst 1 g Ni- oder Chromnickelstahlspäne in einem Becherglas unter Erwärmen auf dem Sandbade in 15 ccm HCl (D. 1,124), fügt tropfenweise HNO_3 (D. 1,4) hinzu, bis die Farbe der Lsg. von Schwarz in Rot übergegangen ist, kocht zur Entfernung des Cl noch kurze Zeit, läßt erkalten und schüttelt zur Entfernung des Fe im ROTHEschen Scheideapp. mit Ä. + Aceton viermal aus. Die in ein Becherglas überführte, Fe-freie Lsg. wird jetzt mit h. W. auf ca. 100 ccm verd., stark ammoniakal. gemacht, bei Ggw. von Cr außerdem mit 0,5—1 g Weinsäure und nötigenfalls 5—10 ccm gesättigter NH_4Cl-Lsg. versetzt, bis fast zum Sieden erwärmt, vom ausgeschiedenen Mn abfiltriert, wiederum erwärmt, und nunmehr das Ni mit 1%ig. alkoh. Dimethylglyoximlsg. unter Umrühren und Erwärmen niedergeschlagen. Den Ni-Oxim-Nd. filtriert man ab, wäscht mit h. W. aus, bringt ihn in einen tarierten Pt- oder Porzellantiegel, verascht, glüht u. wägt. — Um eine Sublimation des Ni-Oxims zu verhindern, wird der auf dem Filter gesammelte Nd. mit den Filterrändern zugedeckt, der so gebildete Kegel in ein zweites, mit W. befeuchtetes Filter gelegt, eingewickelt u. zu einem zylindrischen Kuchen zusammengedrückt; auch muß das Verkohlen des Filters langsam vorgenommen werden. (Stahl u. Eisen **28**. 960—61. 1/7.) HENLE.

Ed. Defacqz, *Über eine neue Methode zur Trennung der Kieselsäure und des Wolframsäureanhydrids.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 848; C. **1907**. II. 24.) Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß SiO_2 zwischen 600 u. 900° durch H nicht reduziert wird u. mit Cl keine Verb. eingeht, während WO_3 unter den gleichen Bedingungen durch H zu einer niederen Oxydationsstufe u. selbst zu Metall reduziert und alsdann durch Cl leicht in Hexachlorid oder Oxychlorid verwandelt wird. Die Arbeitsweise ergibt sich hieraus von selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1319—20. [22/6.*].) DÜSTERBEHN.

T. Warynski und **B. Mdivani**, *Stannimetrische Bestimmung der Vanadinsäure.* (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 209. 15/6. — C. **1908**. II. 202.) DITTRICH.

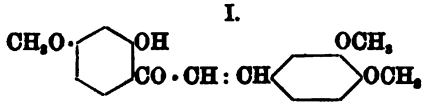
T. Warynski und **A. Mdivani**, *Gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Vanadin auf volumetrischem Wege.* Zur Best. von Eisen und Vanadin titrieren Vff. in einem aliquoten Teil der Lsg. Eisen + Vanadin, wenn ersteres als Ferrisalz, letzteres als Vanadinsäure vorhanden ist, mittels Stannochlorid (s. vorst. Ref.), einen anderen Teil der Lsg. destillieren sie nach BUNSEN u. MOHR mit überschüssiger Salzsäure, fangen das durch die Einw. der Vanadinsäure frei gewordene Chlor in KJ-Lsg. auf und titrieren das ausgeschriebene Jod mit Thiosulfat; die Differenz beider Bestst. ergibt den Eisengehalt. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 210—12. 15/6. Genf. Univ.-Lab.) DITTRICH.

Th. Zerewitinow, *Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in orga-*

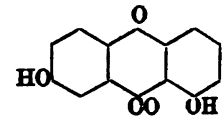
Digitized by Google

niechen Verbindungen. Die Anwendbarkeit der Methode der *Best. von Hydroxylgruppen mittels Methylmagnesiumjodid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2023; C. **1907**. II. 97) wurde bei einigen Vertretern der Flavongruppe festgestellt. Das Verf. gestattet (eventuell unter kleinen Abänderungen) nicht nur die Hydroxylzahl, sondern überhaupt die Zahl aktiver Wasserstoffatome in organischen Molekülen zu ermitteln. Vorläufig ist dies für den Wasserstoff der Sulfhydryl-, der Imid- und der Amidgruppe, sowie einiger tautomeren Verbb. nachgewiesen worden. — Mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid fand man für das *2'-Oxy-4',3,4-trimethoxychalkon* (I.) 1 OH und für das *Euxanthon* (II.) 2 OH; es reagiert also auch das in o-Stellung stehende

I.



II.



OH quantitativ mit CH_3MgJ. — Auch Polyhydroxylderivate des Flavons, nämlich Chrysin (1,3-Oxyflavon), Fisetin (3,3',4'-Oxyflavonol) und Morin (1,3,2',4'-Oxyflavonol) reagieren mit sämtlichen vorhandenen OH-Gruppen.

Desgleichen gab die Best. der Hydroxyle in Hämatoxylin, Brasilin und Hämatein Zahlen, die der v. KOSTANECKIschen Formel vollkommen entsprechen. — Bisweilen findet man bei der Ausführung der Methode zu hohe Werte, was seinen Grund darin hat, daß die durch die Rk. hervorgerufene Temperaturerhöhung die Einw. von CH_3MgJ auf Pyridin, welche sich unter Gasbildung abspielt, beschleunigt. Zur Vermeidung dieses Übelstandes muß man das Rk.-Gemisch so lange energisch umschütteln, wie das Hg im Meßapp. noch rasch sinkt; sobald es beginnt, langsam zu fallen, kühlt man mit W.

In derselben Weise läßt sich die *quantitative Best. der Sulfhydrylgruppen* ausführen: $R \cdot SH + CH_3 \cdot MgJ = CH_4 + R \cdot S \cdot MgJ$. Es wurden untersucht Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylmercaptan, sowie Thiophenol. Als Lösungsmittel für die *Mercaptane* kam sowohl Amyläther wie auch Pyridin zur Anwendung. — Nach SUDBOROUGH und HIBBERT (C. **1904**. II. 415) reagieren primäre Amine mit CH_3MgJ in Amyläther bei gewöhnlicher Temperatur nach:

$$CH_3MgJ + R \cdot NH_2 = CH_4 + R \cdot HN \cdot MgJ,$$

bei höherer Temperatur: $R \cdot NH \cdot MgJ + CH_3 \cdot MgJ = CH_4 + R \cdot N(MgJ)_2$. — Die sekundären Amine scheiden in der Kälte wie in der Wärme ein CH_4-Molekül aus: $CH_3MgJ + (R)(R')NH = CH_4 + (R)(R')N \cdot MgJ$. Tertiäre Amine liefern überhaupt kein Gas. — Die *quantitative Best. der Imid- und Amidgruppen* wurde in Pyridin ausgeführt. — Analog den sekundären Aminen reagieren die Säureimide; sie liefern in der Kälte wie beim Erhitzen nur 1 Mol. CH_4 für jede NH-Gruppe:

$$R\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH + CH_3 \cdot MgJ = CH_4 + R\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N \cdot MgJ.$$

Man arbeitet bei der Best. des aktiven H in Imidverbb. ebenso wie bei der OH-Best.; untersucht wurden: Succinimid, Glutarimid, Diäthyloxamid, Phthalimid, Oxanilid, Benzoyl-o-toluidin und Diphenylharnstoff.

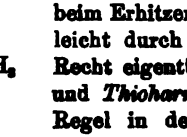
Wie die primären Amine reagieren auch die Säureamide, d. h. in der Kälte mit 1 H-Atom, während beim Erhitzen auch das zweite H-Atom der NH_2-Gruppe in Rk. tritt:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot CO \cdot NH \cdot MgJ + CH_4 \text{ und}$$
$$R \cdot CO \cdot NH \cdot MgJ + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot CO \cdot N(MgJ)_2 + CH_4.$$

Brauchbare Resultate erhält man jedoch nur bei Beachtung gewisser Vorsichtr-

Digitized by Google

maßregeln. Im ersten Stadium ist durch gehörige Kühlung dafür zu sorgen, daß die Temp. beim Zusammenbringen von CH_3MgJ u. Pyridin nicht wesentlich steigt, da sonst auch das zweite H-Atom der Amidgruppe zum Teil in Rk. treten könnte; in der Regel genügt Schütteln in W. von Zimmertemperatur. Das zweite Stadium der Rk. wird dadurch komplisiert, daß die Mg-Lsg. mit Pyridin in der Wärme eine gewisse Menge Gas entwickelt. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu eliminieren, bestimmt man diese Gasmenge in einem besonderen, blinden Vers. und bringt sie von der beim eigentlichen Vers. gefundenen in Abzug. Untersucht wurden Acetamid, Trichloracetamid, Thioacetamid, Oxamäthan, Benzamid, Malonamid, Urethan u. Aldehydammoniak. — Das auch in Amyläther l. Urethan lieferte in diesem Lösungsmittel denselben Wert wie in Pyridin. — *Trichloracetamid* bildet insofern eine Ausnahme, als es schon in der Kälte mit beiden H-Atomen reagiert. — Das Verhalten des *Aldehydammoniaks* (trimolekular), das in der Kälte mit 2, beim Erhitzen mit 3 H-Atomen reagiert, würde sich vielleicht durch nebenstehende Formel erklären lassen. — Recht eigentümlich verhalten sich *Harnstoff*, $CO(NH_2)_2$, und *Thioharnstoff*, $CS(NH_2)_2$, die nach der allgemeinen Regel in der Kälte mit 2 H, beim Erhitzen mit 4 H reagieren müßten. Es zeigt sich, daß in der Kälte zwar 2 H in Rk. treten; in der Wärme jedoch lassen sich nur 3 H nachweisen. *Phenylthioharnstoff*, *Phenylharnstoff* und *Menthonsemicarbazon*, die das letztgenannte Verhalten zeigen müßten, reagieren aber kalt und warm nur mit 2 H. — Symm. Diphenylcarbamid reagiert mit seinen 2 H-Atomen schon in der Kälte. — Bei den Verbb. also, welche 2 NH_2 oder 1 NH_2 und 1 NH an einem C-Atom enthalten, entzieht sich ein aktives H-Atom der Einw. des CH_3MgJ. — *Tautomere Verbindungen* reagieren bei 100° mit einem H-Atom (auch Acetylaceton und Benzoylaceton). — In der *Malonsäure* treten nicht nur die 2 H-Atome der Carboxylgruppen, sondern auch 1 H der Methylengruppe in Rk.; letzteres ist auch beim Malonsäureester der Fall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2233—43. 27/6. [16/6.] Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule.) JOST.



Carl G. Schwalbe, *Zur Hydratwasserbestimmung in Cellulosematerialien.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 2166; **21**. 400; C. **1908**. I. 1264. 1336.) Die Toluolmethode wie die Schnelldest. im Metallapp. mit Toluol oder Petroleum sind für die Best. von Hydratwasser unbrauchbar. Dagegen läßt sich eine etwaige Hydratisierung der Cellulose auf rein chemischem Wege quantitativ bestimmen, indem nämlich bei gleichlanger *Hydrolyse* einer normalen u. einer Hydratcellulose letztere größere Mengen Zucker ergibt. Man kocht ca. 3 g der zu untersuchenden mercerisierten Cellulose mit 250 ccm 5%ig. H_2SO_4 ¼ Stde. im Rührkolben, neutralisiert mit der erforderlichen Menge NaOH in 25 ccm W., gibt 100 ccm FEHLINGsche Lsg. zu und bestimmt das Cu elektrolytisch. Bei einem Vers. betrug z. B. die Kupferzahl nach der Hydrolyse bei nicht mercerisierter Cellulose 3,3, bei mercerisierter 6,9. Diese neue Schnellmethode der Hydrolyse scheint die Erkennung verschiedener Hydratzustände zu gestatten. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1321—23. 12/6. [26/5.] Darmstadt.) HÖHN.

B. Tollens und **F. Rorive**, *Über Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten mit Naphthoresorcin und Salzsäure.* Ähnlich wie mit Phloroglucin, Orcin u. Resorcin geben die *Zuckerarten* auch mit *Naphthoresorcin* besondere *Spektral- und Farbreaktionen*, wenn man sie bei Ggw. dieser Substanz mit Salzsäure erwärmt u. event. den entstandenen „Absatz“ in A. löst. Die einzelnen Zuckerarten zeigen dabei folgendes Verhalten: Die aus *Arabinose* und *Xylose* erhaltenen Lsgg. in A.

Digitized by Google

fluorescieren grün und weisen eine Bande im Grün des Spektrums auf. *Rhamnose* u. *Fucose* geben violettblaue Lagg. von außerordentlich starker grüner Fluorescenz; Bande auf der D-Linie und im Grün. Mit *Fructose* und *Sorbose* entstehen purpurrote Lagg.; die Absatzalkohollsg. ist gelbbraun. Die alkoh. Lsg. aus *Glucose* und *Mannose* zeigt eine Bande in Grün. *Galaktose* reagiert langsamer als Glucose; Bande im Grün u. auf der D-Linie. Ist zugleich Fructose vorhanden, so tritt die D-Bande erst nach Zerstörung der Fructose auf. *Polysaccharide* u. *Glucoside* geben die Rkk. der einfachen Zuckerarten, aus welchen sie aufgebaut sind. Mit *Glucuronsäure* entsteht eine blaue Absatzalkohollsg. mit einer Bande auf der D-Linie (vgl. das nachfolg. Ref.). Die Farb- und Spektralrkk. werden in allen Fällen durch die beim Erwärmen der Kohlehydrate mit SS. entstehenden huminartigen Stoffe veranlaßt. *Formaldehyd* gibt mit Naphthoresorcin u. HCl flockige, bald dunkel werdende Fällungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1783—87. 13/6. [9/5.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 521—26. Juni.) MEISENHEIMER.

B. Tollens, *Über einen einfachen Nachweis der Glucuronsäure mittels Naphthoresorcin, Salzsäure und Äther.* (Vgl. das voranstehende Ref.) Schüttelt man das beim Erwärmen von Glucuronsäure mit Naphthoresorcin u. HCl entstehende Reaktionsgemisch mit Ä. aus, so geht die blaue Farbe in den Ä.; die Ätherlsg. weist auch die dunkle Bande an der D-Linie auf. Die Rk. eignet sich sehr zum *Nachweis der Glucuronsäure* und gepaarten Glucuronsäuren (*Purree*, *Urochloralsäure*, *Euxanthinsäure*) neben Pentosen, insbesondere *im Harn:* Ein hirsekorngroßes Stückchen der zu prüfenden Substanz wird im Reagensrohr mit 5 ccm W. gemischt, 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Naphthoresorcin in A. und 6 ccm kons. HCl zugesetzt u. 1 Min. gekocht. Nach 4 Min. kühlt man u. schüttelt mit dem gleichen Volumen Ä. aus. Bei Ggw. von Zuckerarten ist die Farbe mehr violett bis rot, bleibt aber auch noch bei sehr geringen Mengen Glucuronsäure (0,1%) deutlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1788—90. 13/6. [2/5.]; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 526—28. Juni. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) MEISENHEIMER.

C. Tollens, *Der Nachweis von Glucuronsäure nach B. Tollens im menschlichen Harn.* Vf. hat die im voranstehenden Referat beschriebene Reaktion auf zahlreiche Urine gesunder und kranker Menschen angewandt und in 67% aller Fälle *Glucuronsäure* deutlich nachweisen können, auch dann, wenn die anderen vorgeschlagenen Proben negativ oder sehr schwach ausfielen. Viel deutlicher wurde die Rk., wenn die Patienten Campher, Chloralhydrat, salicylsaures Natrium, Kreosot oder Kreosotal eingenommen hatten. In einem Falle von Diabetes mellitus fiel die Rk. stets negativ aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 115—16. 11/6. [22/5.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.) MEISENHEIMER.

A. Kreutz, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehalts im Kakao.* 1—1,5 g Kakao werden in einem Erlenmeyerkolben von 100—150 ccm Inhalt mit 2—3 g festen Chloralalkoholats auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und dann die noch h. Schmelze in 10—15 ccm Ä. gleichmäßig verteilt. Nach dem Zusatze von weiteren 30—35 ccm Ä. wird filtriert; das Filtrat ist gewöhnlich sofort klar. Der Rückstand wird noch 3-mal mit wenig Ä. nachgewaschen, dann das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet und das erhaltene Fett bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vergleichende Verss. mit diesem und dem Verf. der „Vereinbarungen" gaben hinreichende Übereinstimmung. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 680—83. 1/6. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

A. Burr und **F. M. Berberich**, *Beitrag zur Beurteilung von Milchproben auf*

Digitized by Google

Verwässerung auf Grund des Aschengehalts ihrer Spontanserа. Ist eine Milch durch Einw. von Bakterien, abgesehen von den Milchsäurebakterien, bereits mehr oder weniger zers., so gibt die D. ihres Serums, ganz besonders bei Buttermilch, keinen sicheren Anhalt mehr dafür, ob eine Wässerung stattgefunden hat oder nicht; dagegen wird der Aschengehalt des Spontanserums von solchen Zerss. nicht beeinflußt. Er besteht mit Ausnahme der aus dem Schwefel des Albumins stammenden H_2SO_4 nur aus den eigentlichen Milchsalzen und ist somit noch geringeren Schwankungen unterworfen als der Aschengehalt der Milch selbst, der noch durch die aus dem Schwefel und Phosphor des Caseins stammende Schwefel- u. Phosphorsäure in verschiedenem Maße, je nach dem größeren oder geringeren Gehalte der Milch an Casein, beeinflußt wird. Vgl. auch Vff. und LAUTERWALD, S. 263. (Chem.-Ztg. 32. 617—18. 27/6. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehranst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

A. Brüning, *Beiträge zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl.* Die Verseifung mit alkoh. Lauge nach SENDTNER und mit Glycerinnatronlauge nach LEFFMANN und BEAM geben übereinstimmende REICHERT-MEISSLsche Zahlen, u. es verlaufen die Destst. bei beiden Verff. bei fast gleicher Temperatur (101,5—107,5°). Die nach beiden Verff. erhaltenen Destillate enthalten wägbare Mengen Schwefel noch unbekannter Herkunft. Die nach dem Verf. von DELAITE und LEGRAND (Bull. Soc. Chim. Belgique **20**. 230; Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 274; C. **1906**. II. 1289) erhaltenen höheren Werte sind durch Absorption von CO_2 aus der Luft bedingt. Die von beiden Vff. angenommene Depolymerisation der Fettsäuren durch Erwärmen und ihre Repolymerisation beim Stehenlassen der Seife vor der Dest. findet nicht statt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 661—67. 1/6. [März.] Düsseldorf.) RÜHLE.

X. Rocques, *Erkennung und Bestimmung von Absinthessens in Likören.* Mit Rücksicht auf die in Belgien und in Frankreich geltenden gesetzlichen Bestst. ist die Erkennung u. Best. von Absinthessenz in Likören wichtig. Dieselbe gründet sich auf die LEGALsche Probe, welche jedoch auch andere Körper mit Aceton- u. Aldehydgruppen erkennen läßt u. nicht nur auf das Tujon allein beschränkt ist, welches in Absinthessenz manchmal in erheblicher Menge vorhanden ist. Vf. untersuchte daher eine Reihe von alkoh. Auszügen von Pflanzen mittels der LEGALschen Probe (zu 10 ccm der alkoh. Lsg. fügt man 1 ccm einer frischen Lsg. Nitroprussidnatrium [1:10] u. $^1/_2$ ccm Sodalsg; nach $^1/_2$ Minute setzt man 1 ccm Eg. zu: Rotfärbung bei Ggw. von Aceton) u. fand, daß die Probe positiv ausfällt, wenn Tujon, Citral oder Carvol vorhanden ist. Citral, die häufigste der aldehydhaltigen Substanzen, läßt sich entfernen durch Kochen mit Anilinphosphat, wobei Tujon und Carvol unverändert bleiben. Die Unters. von Likören geschieht in folgender Weise: 200 ccm Liköre + 20 ccm W. werden destilliert; zu 200 ccm des Destillates wird 1 ccm Anilin u. 1 ccm sirupöse Phosphorsäure gesetzt u. das Ganze eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Nach Zusatz von 20 ccm W. werden wieder 200 ccm abdestilliert; diese werden in einem Literdekantierzylinder gegeben, 120 ccm Ä. u. 400 ccm W. zugefügt und geschüttelt. Nun wird die untere Schicht abgelassen, der Ä. in eine flache Schale von 7 ccm Durchmesser u. 5 ccm Höhe gegeben, 10 ccm 95%ig. A. zugefügt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Rückstand (etwa 5 ccm) wird nach Aufnahme mit wenig A. mit der LEGALschen Probe geprüft. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 227—32. 15/6.) DITTRICH.

Albert Buisson, *Über die Folgerungen, welche bei einem Gutachten aus der Gegenwart von Nitraten in einem Wein oder einer Milch gezogen werden.* Vf. warnt davor, bei einem positiven Ausfall der Nitratprobe voreilig auf eine Wässerung zu

Digitized by Google

schließen, weil wegen der großen Empfindlichkeit der Diphenylaminsulfatreaktionen ein Ausspülen des Gefäßes mit gewöhnlichem, nitrathaltigem W. bereits genüge, um eine positive Nitratreaktion zu erhalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 569 bis 571. 16/6.) DÜSTERBEHN.

J. Paessler, *Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion"*. Es sollte das Schüttelverfahren eingehend geprüft und Vorschläge gemacht werden, die eine größere Einheitlichkeit seiner Ergebnisse gewährleisten. Die zahlreichen Verss. ergeben, daß das Schüttelverf. dem Filterverf. hinsichtlich der Übereinstimmung der Ergebnisse keineswegs überlegen ist, und daß es erforderlich ist, die Vorschriften für seine Ausführung noch bedeutend enger zu fassen; ehe dies geschehen kann, müssen aber noch wesentlich mehr Erfahrungen bei der Anwendung des Schüttelverf. gesammelt werden.

Zu den Verss. diente fl. und fester Quebrachoextrakt, sulfithaltiger fl. Quebrachoextrakt, Kastanien- und Eichenholzextrakt. Diese 5 Extrakte wurden von jedem der Kommissionsmitglieder außer nach dem Schüttel- und dem Filterverfahren auch nach einem von VEIT vorgeschlagenen Verf. untersucht, das eine Vereinigung der beiden ersten Verff. ist und infolge seiner wesentlich einfacheren Ausführung sehr beachtenswert erscheint. Zu dem Schüttelverf. wurde teils bereits chromiertes Hautpulver (mit und ohne Verwendung von Kaolin) und teils frisch chromiertes Hautpulver verwendet und die Wassermenge abwechselnd auf 120 und auf 150 ccm ergänzt. Außerdem wurden die Verss. auf die Best. des Gesamtlöslichen, des Unlöslichen und des Wassergehaltes ausgedehnt, und es zeigten die Bestst. des letzteren stets gute Übereinstimmung, der ersten beiden Bestandteile aber nur zum Teil. Bei der Best. der Nichtgerbstoffe ergab das Filterverf. Unterschiede von im Mittel 1,1 und 1,45%, das VEITsche Verf. von im Mittel 1,3 und 2,25% und das Schüttelverf. von im Mittel 1,85 und 1,66%. Hierbei sind die von SICHTING ermittelten Zahlen außer Betracht gelassen worden, da er die Menge des bei Ergänzung auf 120 ccm W. zuzusetzenden W. nicht nach Vorschrift durch Wägen des nassen Hautpulvers, sondern durch direkte Wasserbest. ermittelte und hiernach zu von den nach der offiziellen Arbeitsweise erhaltenen Ergebnissen abweichenden (höheren) Werten gelangte. Die vergleichenden Unterss. ergaben weiter, daß bereits chromiertes Hautpulver annähernd die gleichen Werte wie frisch chromiertes Hautpulver liefert, und daß es gleichgültig ist, ob die Flüssigkeitsmenge auf 120 oder 150 ccm ergänzt wird. Wegen der Einzelheiten der Verss. und ihrer Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Collegium 1908. 209—40. 27/6. 241—43. 4/7. [31/5.*].) RÜHLE.

George R. Pancoast und W. A. Pearson, *Verfälschung von flüchtigen Ölen*. Es wird die Verfälschung von äther. Ölen besprochen, insbesondere von Ol. amygdalae amarae, Ol. betulae, Ol. Gaultheriae, Ol. santali, Ol. sassafras. Folgendes sei davon angeführt: Die beste Wertbest. der Öle ist der Vergleich des Geruches durch Sachverständige. — Bei der offiziellen Best.-Methode von Benzaldehyd in *Bittermandelöl* halten ROBERTS und CARWITHEN es für besser, das Kerosin vor dem Versuch genau zu neutralisieren und die Flasche möglichst gut verschlossen zu halten. — Bei *Santelholzöl* ist es empfehlenswert die SZ. zu bestimmen. Wichtig ist der Gehalt an Santalol, doch gibt das offizielle Verf. in Ggw. von Chlf. zu hohe Werte. — Das hauptsächlichste Verfälschungsmittel von *Sassafrasrindenöl* ist eine bestimmte Fraktion des Campheröls. Ein solcher Zusatz ist ohne Zweifel die Ursache gewesen, daß Campher im Sassafrasöl gefunden worden ist. Um derartige Verfälschungen nachzuweisen, kann man die Eigenschaft unverfälschter Öle benutzen, daß sie ihren charakteristischen Geruch einem größeren Fl.-Volumen mit-

Digitized by Google

teilen, als alle ihre Zusätze. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 216—21. Mai. Unters.-Lab. v. SMITH, KLINE u. FRENCH Co.) HEIDUSCHKA.

Paul Stoepel, *Zwei neue Reaktionen für Elemi.* Im Wasserbade schmilzt Elemi zu einer klaren, gelblichgrünen Fl., die verd. H_2SO_4 (1 : 4) schön eosinrot färbt. Während Elemi in absol. A. gel. (1 : 10) neutral reagiert, rötet Terpentinlsg. blaues Lackmuspapier. In dieser Lsg. entsteht bei einwandfreiem Elemi auf Zusatz von W. eine reinweiße, milchige Trübung (Emulsion), während bei Ggw. von Terpentin sich harzige, bräunlichgelbe Flocken abscheiden. (Apoth.-Ztg. **23**. 440. 17/6. Gehren. Thür.) HEIDUSCHKA.

Budde, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.* Zurückweisung der Kritik von FENDLER u. KUHN. (Gummi-Ztg. **22**. 710; C. **1908**. I. 1650.) (Gummi-Ztg. **22**. 955—56. 5/6.) ALEXANDER.

F. Eckhardt, *Die Prüfung der Flaschenscheiben.* Vf. erörtert die Gesichtspunkte, die bei der *Prüfung von Flaschenscheiben* maßgebend sind. Da die Ermittlung des Gehaltes an *Reinkautschuk*, an mineralischen Zusätzen, an Kautschuksurrogaten, an freiem und gebundenem Schwefel zeitraubend und schwierig ist, so beziehen sich die vom Vf. empfohlenen Prüfungen meist auf die physikalischen Eigenschaften. Es sollen geprüft werden Zerreißbarkeit, Dicke (ca. 2,5 mm) und Widerstandsfähigkeit gegen Belichtung. Niedrige D. ist kein Kriterium der Güte. Sodann wird empfohlen, die zu vergleichenden Scheiben auf einen Draht aufgereiht u. durch geeignete Biegungen des Drahtes voneinander getrennt in einem kleinen Kolben mit einer genügenden Menge alkoh. KOH (10 g KOH in 8 g W. gelöst u. mit absol. A. auf 1000 ccm verd.) 4 Stdn. lang unter Rückfluß zu kochen. Die Scheiben erleiden dabei, je nach ihrer Zus. größere oder geringere Veränderungen. Sie werden abgewaschen u. zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Ein Vergleich der jetzigen Größe mit der früheren zeigt oft wesentliche Unterschiede. Manche Scheiben sind kleiner und leichter geworden und haben an Elastizität eingebüßt. Solche Scheiben zeigen im Querschnitt eine schwarze Randzone über einem kleineren oder größeren rot gebliebenen Kern. Ein Teil des roten Farbstoffes, des Goldschwefels, ist in Lsg. gegangen. Alle Scheiben mit weit ins Innere gehendem Rand sind, weil faktishaltig, zu verwerfen, aber nicht alle Scheiben, die diesen Rand nicht aufweisen, sind faktisfrei. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 286—88. 26/6. München. Betriebsbrauerei der Pschorrbrauerei.) ALEXANDER.

Ferdinand Schulz, *Über den Säuregehalt der galizischen Rohöle.* Es ist zwischen den im Rohöl und seinen Fraktionen enthaltenen „Petrolsäuren" und den „Naphthensäuren", die erst bei der Raffination mit H_2SO_4 durch Oxydation der KW-stoffe entstehen, zu unterscheiden. Die nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 867) gereinigten Petrolsäuren zeigten eine SZ. von 238. Hiernach berechnete sich der Gehalt des Rohöles an Petrolsäuren zu 0,05—0,84%. (Chem.-Ztg. **32**. 596. 20/6. Kolin.) RÜHLE.

Hugo Haerdtl, *Über die Eisenbestimmungen in Extract. und Tinct. malat. ferri.* Vf. hat die Methoden der verschiedenen Pharmakopöen verglichen, insbesondere aber das Verf. von FERNAU (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 57; C. **1908**. I. 1336. vergl. auch BLAU, Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 134; C. **1908**. I. 1581) nachgeprüft. Er kommt zu folgenden Resultaten: Letzteres Verf. ist der Pharmakopöemethode (Austr. 8.) gleichwertig. Es besitzt aber den Vorteil, schneller (innerhalb 2 Stdn.) ausführbar zu sein und das lästige Abrauchen mit HNO_3 fällt

Digitized by Google

dabei weg. Von den übrigen Methoden ist noch die der PH. CROATICO-SLAVONICA II. zu empfehlen. Erwähnt wird zum Schluß, daß bei der Probeentnahme einige Vorsicht zu gebrauchen ist, da die untersten Partien der Tiegel leicht höhere Werte geben können. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 291—93. 30/5. 303—4. 6/6. Wien. Chem. Lab. d. Allg. österr. Apoth.-Ver.) HEIDUSCHKA.

Otto B. May, *Wismutsubgallat und Wismutsubsalicylat.* Auf Grund seiner Unterss. empfiehlt Vf. folgende Prüfungsmethoden: Wismutsubgallat, auf freie Gallussäure: wird 1 g Salz mit 10 ccm Ä. geschüttelt, letztere durch ein doppeltes Filter filtriert, so darf nach dem Verdampfen des Ä. kein wägbarer Rückstand bleiben und nach Hinzufügen von 2 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. (10%) keine sofortige Blauschwarzfärbung eintreten. — Wismutsubsalicylat, auf freie Salicylsäure: 1 g Salz werden mit 10 ccm Ä. wie vorher angegeben behandelt, der Rückstand (Salicylsäure) darf nicht mehr als 0,004 g betragen. — Das Volumengewicht beider Salze wird bestimmt, in dem 1 g in einem engen graduierten Zylinder gebracht wird, den man so lange schüttelt, bis keine Volumenverminderung mehr eintritt, das Volumen wird dann abgelesen. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 208—10. Mai. [16/3.].) HEIDUSCHKA.

C. Bartsch, *Prüfung der Fettdichtigkeit von Pergamentpapieren.* Die Blasenprobe, die in kurzem Erhitzen über einer Flamme besteht, wobei fettdichtes *Papier* blasenartig aufgetrieben wird, ist nicht immer zuverlässig. Besser ist, 4—5 Tropfen Terpentinöl kräftig mit dem Finger auf einem quartbogengroßen Stück des Papiers zu verreiben, wobei das Öl nicht durchschlagen darf (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **25**. 303; C. **1908**. I. 1337). (Seifensieder-Ztg. **35**. 733. 1/7.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Frank T. Shutt, *Über die Reinigung von torfhaltigen Wässern durch Ausfrieren.* Der Ottawa- und der Rideaufluß in Kanada führen beide große Mengen von vegetabilischen, torfartigen Stoffen mit, das W. ist stark braun gefärbt und enthält 0,003, resp. 0,007% organische und 0,003, resp. 0,008% anorganische Bestandteile. Das Eis dieser Flüsse dagegen ist viel reiner. Wie ausführliche Analysen erweisen, ist durch das spontane Ausfrieren der Gehalt an organischen Stoffen bis auf 0,0004, resp. 0,0002%, der Gehalt an anorganischen Stoffen bis auf Spuren zurückgegangen. Auch der Vergleich des Gehaltes an eiweißgebundenem Ammoniak im W. und Eis zeigt, wie sehr die vegetabilischen Stoffe durch das Ausfrieren entfernt wurden. Immerhin genügt planmäßiges Ausfrieren in diesem Falle nicht, um das W. zu einem trinkbaren zu machen. (Chem. News **97**. 270—71. 5/6.) BRILL.

Wm. Jay Schieffelin und **Thomas W. Cappon**, *Die Fabrikation von Lithiumcarbonat aus Lepidolith.* Der fein gepulverte Lepidolith wird mit 10% mehr als dem gleichen Gewicht konz. H_2SO_4 vermischt und allmählich auf 340° erhitzt, wobei das Mineral zu ca. 94% im Durchschnitt aufgeschlossen wird. Das noch w. Prod. wird nun mit W. ausgelaugt und die Kieselsäure entfernt. Dann setzt man zur Lsg. so viel Kaliumsulfat, daß das Aluminiumsulfat völlig in Alaun übergeführt wird, der sich zum größeren Teil als schweres Krystallpulver innerhalb 6 Tagen abscheidet. Nach dem Zentrifugieren bestimmt man den Gehalt der Lsg. an freier S. und Aluminium, fügt die der freien S. und einem Drittel des Al äquivalente Menge Kreide in der Kälte hinzu, dekantiert vom gefällten Calciumsulfat, behandelt die Lsg. mit einer der Hälfte des vorhandenen Al entsprechenden Menge frisch

Digitized by Google

gefällten Aluminiumhydroxyds, kocht schnell auf u. dekantiert wieder vom gefällten basischen Alaun, der annähernd die Zus. $K_2SO_4 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$ besitzt. Der letzte Rest von Al wird h. mit Kreide gefällt, die Lsg. mittels gelöschtem Kalk deutlich alkal. gemacht und eingeengt. Nun fällt man das gel. Calcium als Oxalat und Eisen u. Mangan mit Kaliumhypochlorit und schließlich das Lithium als Carbonat. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 549—50. 15/6. [24/4.*]. New-York Section.)
FRANZ.

Milton L. Hersey und **Ira B. Lash**, *Die Bedeutung der Chemie für die moderne Gießerei.* Vff. fordern die Ersetzung der Bruchproben in der *Eisengießerei* durch die chemische Analyse, die sich auch auf die Rohmaterialien zu erstrecken hat, u. zeigen an einem Beispiel wie die Beschickung des Schmelzofens ihrer Zus. nach berechnet werden kann, um ein bestimmtes Prod. zu erzielen. Hiermit sind Kostenberechnung und Vorschriften für die Probeentnahme verbunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 531—34. 15/6. [3/1.*] Canadian Section.) FRANZ.

Otto Steiner, *Die elektrische Raffination des Zinns.* Da die meisten Zinnerze vor dem Verschmelzen gut gereinigt sind, hat man die elektrische Raffination des Sn erst spät in Angriff genommen. (10%ig. Na_2S-Lsg., $^1/_2$—1 Amp. pro qdm, 90°, Elektrodenspannung unter 0,2 Volt, reine Sn-Kathoden, reine Elektrolytlösung, Zusatz von etwas S beim Einsetzen neuer Anoden.) Als Rohzinn wird in England ca. 90%ig. Peru- oder Bolivia-Zinn verwendet. Man erhält kompakte Sn-Ndd. von beliebiger Dicke, die nach dem Einschmelzen 99,9%ig. Sn ergeben. Der Vf. gibt genaue Rentabilitätsberechnungen. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 33—36. Mai. 63 bis 65. Juni. Crefeld.) W. A. ROTH-Greifswald.

Verfahren *zur Behandlung von Pflanzenölen.* Dieses Verf. von VAN DE KERCKHOVE dient dazu, Pflanzenölen Eigenschaften tierischer Öle z. B. ihre Schmierfähigkeit, Flüssigkeit usw. zu geben. Zu diesem Zwecke wird z. B. *Cottonöl* behufs Erlangung der Eigenschaften von Rinderklauenöl mit der gleichen Menge W. behandelt, dem man 10‰ NaCl zufügt, bezw. noch 1,13 Tle. NaCl mehr oder weniger für je 0,002° über oder unter 0,963, der D. von Colzaöl. Man verfährt also nach dem Schema: 1000 Tle. Pflanzenöl + 1000 Tle. W. + 10 + n (1,13) Tle. NaCl für 0,963 ± n (0,002) der D. des Öls. Zu einer so bereiteten Ölemulsion fügt man auf 1000 Tle. des Öls 1,5 Tle. wasserfreies Na_2SO_4, 0,03 Tle. $ZnSO_4$ u. 0,005 Tle. $SnCl_2$, wobei man etwa 2 Stunden bei 100—130° rührt. *Colzaöl*, *Rüböl* oder dergl. behandelt man weiter z. B. 1000 kg mit 100 g Chlorperoxyd, bezw. 250 g $KClO_3$ in 125 g HCl, bei *Cottonöl* u. ähnlichen Ölen muß man außerdem 2‰ $ZnCl_2$ zufügen. Schließlich gibt man noch zur M. 1,5‰ einer 40%ig. Formaldehydlsg. bei 100 bis 130°, läßt sich absetzen, gibt bei höchstens 30° auf die Oberfläche des Öls eine dünne Schicht von 1‰ Tonerde, bezw. geglühtem Alaun oder 2‰ Talk, erhitzt von neuem 5—6 Stunden auf 110—130°, läßt wieder absetzen, dekantiert u. filtriert. (Les Corps Gras industriels **34**. 356—57. 15/6.) ROTH-Cöthen.

Victor Boulez, *Die chemische Kontrolle der Seifenkonsentration.* Bei der Fabrikation der Seife beschränkt man sich zwecks Verfolgung des Verflüssigungsprozesses meist auf das Messen der Konsentration in Beaumégraden; ein Verf., das als ganz ungenau bezeichnet werden muß. Will man rationell verfahren, so muß man alle für die Fabrikation zu verwendenden Stoffe genau abwägen oder abmessen; weiterhin verfolgt man den Prozeß zweckmäßig in der Weise, daß man zu geeigneten Zeitpunkten die in der Seifenmasse enthaltene Menge freien Alkalis durch Titration ermittelt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 208—18. Juni.) HENLE.

Digitized by Google

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.* II. Kaltes und heißes Bleichen. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 302; C. **1908**. I. 1216.) Über die event. Schädlichkeit des heißen Bleichens sind die Meinungen geteilt. Dieses Verf. kann mit Verlust an Bleichmittel als gasförmigas Chlor oder Chlorat, ferner mit einer Schädigung der Stoffqualität verbunden sein. — Gasförmiges Chlor tritt bei alkal. Bleichfil. nicht auf. Der häufig auftretende Bleichgeruch kann durch B. von organischen Chloriden etc. entstehen. Der Chlorverlust durch Chloratbildung beträgt, wie durch Verss. in einem kleinen Holländer festgestellt wurde, bei 40° ca. 10%, es ist also diese Temp. schon etwas zu hoch. Da die Zersetzungsgeschwindigkeit der Hypochloritfl. mit je 7° um das Doppelte wächst, wird der Verlust bei ca. 30° minimal sein, u. man wird bis zu dieser Temp. ohne Schaden erwärmen können. Die Erwärmung dürfte zur Vermeidung lokaler Überhitzung am besten nicht durch Einblasen von Dampf, sondern durch w. W. bewerkstelligt werden. — Die Faserverluste sind bei h. Bleichen normal. Da sich ein Angegriffenwerden des Stoffes (Überbleiche) durch Erhöhung des Reduktionsvermögens infolge B. von Oxy- oder Hydrocellulose zu erkennen gibt, wurde die Kupferzahl gebleichter Stoffe bestimmt. Sie betrug bei Kaltbleiche 2,77, bei Heißbleiche 2,86. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß die alkal. Heißbleiche völlig unschädlich für den Stoff ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1356—57. 19/6. [14/5.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Felix Jacobsohn, *Kautschuk-, Guttapercha- und Balata.* Jahresbericht über die im Jahre 1907 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten. (Gummi-Ztg. **22**. 819—22. 1/5. 848—55. 8/5.) ALEXANDER.

W. Schellmann, *Untersuchung von Manihotkautschuk.* Frühere Analysen (Der Pflanzer **2**. 131; C. **1906**. II. 1535) veranlaßten den Vf. zur Prüfung der Frage, ob Manihotbäume, wenn sie gezapft werden, mit zunehmendem Alter eine Art Müdigkeit zeigen, die dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Qualität der Kautschuksubstanz eine geringere wird. Es wurden im ganzen 48 vom Vf. selbst gesammelte Proben untersucht. Das Alter der gezapften Bäume betrug 10 Monate bis 11 Jahre. 5 der Proben von jüngeren Bäumen stammten von der Pflanzung Kwamhanja der Deutsch-Ostafrikanischen Kautschuk-Gesellschaft, die übrigen von der Plantage Lewa. Es wurden Waschverlust, Feuchtigkeit, Harz, Reinkautschuk, Unlösliches u. Asche beim frischen ungereinigten Rohkautschuk, sowie Harz, Reinkautschuk, Unlösliches u. Asche beim gereinigten, getrockneten *Kautschuk* bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß, soweit die Unterss. reichen, eine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung des Kautschuks mit dem Alter nicht stattfindet. Die Altersgrenze der Bäume liegt also wohl bedeutend über 11 Jahren. Bezüglich der Zus. konnte höchstens ein ganz geringer Rückgang des durchschnittlichen Harzgehaltes mit zunehmendem Alter konstatiert werden. Der durchschnittliche Waschverlust aller frisch gewogenen Proben betrug 52,9%. Der Waschverlust des frischen Kautschuks ist nicht größer, als die Einbuße, welche auch der ungereinigte Kautschuk auf dem Transporte erleidet. Dieser Umstand allein erweist schon den Vorteil des vom Vf. gemachten Vorschlages, eine Reinigung des Rohkautschuks an der Produktionsstätte vorzunehmen. (Der Pflanzer **4**. 39—44. 18/4.) ALEXANDER.

K. W. Wolf-Czapek, *Ersatzstoffe für Kautschuk und Guttapercha. Ein historischer Rückblick.* Es wird zunächst versucht, eine Einteilung der *Ersatzstoffe für Kautschuk und Guttapercha* zu schaffen. Zu den Ersatzstoffen gehören nicht die eigentliche Füllstoffe (Gips, Schwerspat, Kalk, Kreide, Ton, Kieselerde, Kaolin,

Digitized by Google

Kork, Wachs, Schellack etc.), da diese nicht imstande sind, den Kautschuk ganz oder teilweise zu ersetzen, durch ihre Anwesenheit die charakteristischen Eigenschaften des Kautschuks (Leichtigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität, Isolierfähigkeit) vermindern und meist nur dem Zwecke dienen, ihm besondere, vom Wesen des Kautschuks verschiedene Eigenschaften (in bezug auf Gewicht, Struktur, Farbe etc.) zu geben. Ferner kommen alle Kautschukregenerate nicht in Betracht; denn diese stammen aus wirklichem Kautschuk und sind echter Kautschuk, wenn auch nicht in seiner natürlichen, sondern in vulkanisierter Form. Die verbleibenden Ersatzstoffe gliedern sich ungezwungen in natürliche (aus Pflanzen) und künstliche (aus Mineralien und verarbeiteten organischen Stroffen). Ihnen reihen sich als besondere Gruppe die Verss. zur Darst. von Kunstkautschuk (synthetischem Kautschuk) und ebensolcher Guttapercha an. Vf. bespricht sodann in kritischer Weise die zur Herst. von Ersatzstoffen dieser drei Gruppen bisher vorgeschlagenen Verff. Betreffs der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Gummi-Ztg. **22**. 874—75. 15/5. 931—33. 29/5.) ALEXANDER.

M. Debaisieux, *Die künstliche Seide.* Es werden Geschichte, Darstellungsmethoden u. Konsum der verschiedenen Arten künstlicher Seide besprochen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 195—208. Juni.) HENLE.

William Hallock, *Blau-Gas: ein neues Gas für Beleuchtung, Heizung und Kraft.* Vf. berichtet über ein *Gas*, das BLAU in Augsburg durch Dest. bei ca. 600—700° erhielt. Dieses Gas ist verhältnismäßig reich an schweren KW-stoffen, die sich durch Druck leicht verflüssigen lassen und dann die schwer zu kondensierenden Gase in großen Mengen auflösen. Bei der Entspannung hat das Gas dauernd konstante Zus. Seine Verbrennungswärme und Explosionsgrenzen, sowie mit ihm erzielte Lichtintensitäten werden mitgeteilt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 550—51. 15/6. [24/4.*] New-York Section.) FRANZ.

L. Wolf, *Über die Entzündlichkeit der Schlagwetter durch Stahl- und Steinfunken und den Einfluß des freien Wasserstoffs auf die Grubengase.* Bekanntlich ist Methan als solches Gesteins- und Stahlfunken gegenüber unempfindlich, da es durch eine beträchtliche „Zündungsverzögerung" ausgezeichnet ist, die bei 650° ca. 10 Sek. beträgt. Diese Zündungsverzögerung geht nun verloren, wenn dem *Methan* Wasserstoff beigemischt ist, und infolgedessen kann Grubengas, welches freien H enthält, durch Stein- oder Stahlfunken zur Entzündung gebracht werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 323—27. 27/6.) HENLE.

M. Dennstedt und **F. Hassler**, *Die Gefahren der Steinkohle. 1. Die Explosionsgefahr.* Die in den Kohlenbunkern eines im Hamburger Hafen liegenden Dampfers vorgekommene Explosion machte eine schnelle *Best. des Gasgehaltes* der betreffenden Kohle erforderlich. Um in kürzester Zeit ein Urteil darüber zu erhalten, ob die betreffende Kohle überhaupt nennenswerte Gasmengen abgeben kann, wurde eine bestimmte Menge von ihr in einer luftdicht geschlossenen Kugelmühle zerkleinert, die dabei etwa abgegebenen Gase durch Luft verdrängt u. in einem Verbrennungsrohr über einen elektrisch zur Hellglut erhitzten Platindraht geleitet. An das Verbrennungsrohr schlossen sich wie bei der vereinfachten Elementaranalyse Chlorcalciumrohr und Natronkalkapp., deren Gewichtszunahme die Menge des bei der Verbrennung gebildeten H_2O und CO_2 ergab. Andere Proben derselben Kohle und Proben von anderer Kohle wurden dann in der Kugelmühle zerkleinert und darüber über Erwärmen auf 50—55° Luft geleitet und die gesamten Gase über den glühenden Platindraht geschickt. Das Verhältnis des gefundenen C : H war in

Digitized by Google

allen Fällen fast genau 3 : 1, so daß unter diesen Umständen nur Methan, kein CO oder H-ärmere KW-stoffe abgegeben worden sind. So ergab englische Cardiff-Kohle im Vakuum 22 ccm, bei 50—55° 123 ccm Gas, westfälische Kohle 28, bezw. 84 ccm.

Zur Best. der Gesamtmenge an Gas, d. h. der überhaupt in einer Kohle enthaltenen *Gase* konstruierten die Vff. einen besonderen *Apparat*, dessen Zeichnung und Wirkungsweise aus dem Original zu ersehen ist. Der App. gestattet, einmal die bei gewöhnlicher Temp. bei bloßer Evakuierung der zu Nußgröße gepulverten Kohle entweichende Gasmenge zu bestimmen — sie beträgt nur etwa 2% der Gesamtmenge —, dann die entwickelte Gasmenge aus der im Vakuum staubfrei gepulverten Kohle und endlich die bei der Dest. mit W. (bei etwa 50° im Vakuum) entweichende Gasmenge. Das gefundene brennbare Gas wurde nur auf die staubfreie Kohle bezogen, Kohle in groben Stücken gibt auch bei der Dest. mit W. im Vakuum nur ganz geringe Mengen Gas, etwa 5% der Gesamtmenge, ab. Es bestand bei den meisten Proben aus reinem Methan, in den späteren Fraktionen änderte sich das Verhältnis etwas zugunsten des C. Andere Kohlenproben geben neben Methan C-reichere Gase (vielleicht Äthan oder höhere KW-stoffe) ab. Der Überschuß von C war nicht durch die Ggw. von CO bedingt. Etwa 6% der ganzen Gasmenge wurden beim Evakuieren der gepulverten Kohle im trockenen, noch etwa 25% der gesamten Menge beim Evakuieren der befeuchteten Kohle bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Grobzerkleinerte Kohle, mit W. bedeckt, im Vakuum bei 40—50° tagelang erwärmt, gibt etwa 15% der gesamten Gasmenge ab.

Für *Explosionen* kommt daher nur die pulverförmige Kohle in Betracht. Um den ganzen Schiffsraum mit dem explosiven Gemisch aus Methan und Luft zu erfüllen, müssen auf je 1 kg Kohle rund 50 ccm Methan und auf 1 kg Kohle 400 g, d. h. 40% Kohlenstaub gebildet werden. Die B. dieser Menge Staub ist aber ausgeschlossen. Doch braucht zur Explosion nicht der ganze Kohlenraum mit dem explosiven Gemisch angefüllt zu sein. Der Raum über der Kohlenladung genügt, und für das Zustandekommen einer Explosion ist dann eine viel kleinere Menge Methan nötig. — Zur Verhütung der Explosionen ist durch gute Oberflächenventilation das brennbare Gas aus dem Kohlenraum zu entfernen, vor allem in den ersten Tagen nach dem Laden, wo die Gasentw. aus dem frisch gebildeten Kohlenstaub besonders groß ist. Weiter sollten Kohlenräume nur mit zuverlässigen Sicherheitslampen betreten werden.

Das beschriebene Verf. eignet sich auch dazu, den Gasgehalt frisch geförderter Kohlen und den Gasverlust, den sie beim Lagern erleiden, zu bestimmen, ebenso den Gasreichtum von schlagende Wetter verursachenden Kohlen dauernd zu kontrollieren. Mit dem einmal zusammengestellten App. läßt sich eine Analyse in drei Tagen durchführen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1060—64. 22/5. [30/3.] Chem. Staatslab. Hamburg.) BLOCH.

Ernst Erdmann und **Hugo Stoltzenberg**, *Zur Frage der Selbstentzündung und Verwitterung aufgestapelter Braunkohle.* GRAEFE (Braunkohle **6**. 713) hat festgestellt, daß durch Einw. von Licht, Luft und Regen verwitterte Braunkohle höheren Aschengehalt und geringeren Brennwert hat und beim Verschwelen eine geringere Ausbeute an Teer liefert, der indessen qualitativ besser, d. h. paraffinreicher ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß es die ungesättigten Bestandteile der Braunkohle, nämlich in erster Linie die Huminsäuren sind, welche der langsamen Verbrennung unterliegen. — Daß die *Huminsäuren* ungesättigt sind, folgt daraus, daß sie Br in erheblicher Menge ohne HBr-Entw. aufnehmen. Zu ihrer Darst. extrahiert man entbitumenierte Braunkohle mit Sodalsg. und säuert die filtrierte Lsg. an. Sie reagieren sehr lebhaft mit Ozon. Füllt man ein U-Rohr mit tetraederartigen, mit Huminsäurepulver unter Zusatz von W.

Digitized by Google

geformten Stücken und leitet ozonisierten Sauerstoff (2% O_3; 0,5 l pro Min.) durch, so erfolgt nach kurzer Zeit (23 Min.) Entflammung. Dementsprechend entzündet sich angefeuchtete, grob gepulverte Brikettkohle unter denselben Bedingungen nach ca. der dreifachen Zeit, während sie sich in lufttrockenem Zustand (9,76% W.) nur bis ca. 48° erwärmt.

Diese Beobachtungen führten die Vff. zu der Ansicht, daß die Selbstentzündung aufgestapelter Braunkohle auf Ozonwrkg. zurückzuführen ist. *Schwefelkies* erwärmt sich mit ozonisiertem Sauerstoff trocken gar nicht, in feuchtem Zustand um höchstens 12°. Mischt man Huminsäuren mit 10% Markasitpulver, so entzünden sie sich mit ozonisiertem O später als ohne diese Beimengung. Einen direkt die Selbstentzündung der Kohle fördernden Einfluß kann man dem Schwefelkies hiernach nicht zuerkennen. — Wahrscheinlich ist die Selbstentzündung der Braunkohle nicht durch den Ozongehalt der Luft bedingt, sondern durch Ozonbildung infolge Wasserverdunstung an der Oberfläche feuchter Kohle. — Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß Selbstentzündung von aufgestapelten Kohlen besonders häufig an sonnigen Tagen nach feuchtem, regnerischem Wetter stattfindet, d. h. wenn die Verdunstung besonders stark ist. Das entstandene O_3 wird sofort von den Huminstoffen der Kohle unter B. von Ozoniden absorbiert; diese zerfallen unter Mitwrkg. des W., indem sich CO_2 und gesättigte Spaltungsprodd. der Huminstoffe bilden. Die dabei freiwerdende Wärme akkumuliert sich bei genügendem Wärmeschutz; mit steigender Temp. wirkt auch der inaktive Luftsauerstoff energischer ein, so daß unter günstigen Bedingungen die Temp. bis zur Selbstentzündung steigt. — Das Verhalten gegen Ozon von bestimmtem Gehalt bietet eine exakte Grundlage, um den Grad der Entzündlichkeit für eine beliebige Kohlensorte im voraus experimentell zu ermitteln.

Feuchte *Cellulose* (Filtrierpapier) läßt in 2%ig. Ozonstrom keine Temperaturerhöhung erkennen, Weizenkleie nur eine geringe (4,4°); dagegen entzündet sich mit *Leinöl* getränkte Putzwolle schon nach ganz kurzer Zeit. (Braunkohle 7. 69 bis 73. Juni. Halle. Univ.-Lab. f. angew. Chemie; Sep. vom Vf.) HÖHN.

Louis Meunier und **Alphonse Seyewetz**, *Theoretische Studie über die Gerbung mittels organischer Verbindungen.* Vff. sind mit den von STIASNY entwickelten Ansichten über die Theorie der Gerbvorgänge (Collegium **1908**. 117; C. **1908**. I. 2214) nicht in allen Punkten einverstanden und stützen ihre Einwände auf die Beziehungen zwischen der Hautfaser und deren Spaltungsprod., der Gelatine. Im Abschnitt I. berichten Vff. über die Unlöslichmachung der *Gelatine* durch organische Verbb., wie sie durch die Arbeiten von LUMIÈRE und SEYEWETZ bereits bekannt geworden ist. Die Hauptpunkte dieser Studien sind folgende: Die mit Chinon behandelte Gelatine ist die beständigste Form der unl. Gelatine, da sie nicht nur der Wrkg. des sd. W., sondern auch den verd. SS. und Alkalien widersteht. Dagegen zersetzt sd. W. die mit Formaldehyd behandelte Gelatine und macht sie bei wiederholter Einw. wieder völlig l.; ebenso wird durch trockene Hitze aus der Formolgelatine nach und nach Formaldehyd freigemacht. Im Abschnitt II. erörtern Vff. sodann die Unlöslichmachung der Hautfaser durch Fischtran, pflanzliche Gerbstoffe und Formol im Anschluß an die Resultate der kürzlich (S. 112) von ihnen ausgeführten Unters. über die Einw. von Hydrochinon und dessen Oxydationsprodd. auf die enthaarte Haut.

Nach FAHRION (Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 665; C. **1903**. II. 534) wird die Unlöslichmachung der Hautfaser bei der Herst. des Sämischleders durch die Verb. der oxydierten Faser mit den Monoxyden der Fettsäuren bewirkt, während Vff. es für wahrscheinlicher halten, daß die oxydierte Faser mit den Peroxyden der Fettsäuren in Rk. tritt. Der Vorgang der Unlöslichmachung der Hautfaser durch

Digitized by Google

pflanzliche Gerbstoffe wird von den Vff. wie folgt erklärt: Sobald die Haut in eine Gerbflüssigkeit getaucht wird, bewirkt die Capillarität und Osmose zunächst ein Eindringen der Fl. in das Innere der Faser. Enthält die Fl. keine Oxydationsprodd., so löst sich das Tannin in der Faser oder geht mit derselben eine Molekularverb. ein, deren B. das Eindringen des Tannins begünstigt. Diese Molekularverb. zerfällt bei längerer Einw. des W., und die Faser wird nicht unl. Enthält aber die Gerbflüssigkeit Prodd. der Peroxydstufe, so gehen dieselben mit der Fasersubstanz eine chemische Verb. ein und machen die Faser unl. Ist der Gerbstoff an der Luft leicht oxydierbar, so setzt sich das Unlöslichwerden beim Trocknen des Leders fort. Die mit Formol behandelte Haut ist dagegen durch diese Art der Gerbung nicht unl. geworden. (Collegium **1908**. 195—200. 13/6. 202—8. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Edmund Stiasny, *Ist die Annahme chemischer Vorgänge zur Erklärung der Gerbprozesse notwendig?* Vf. gibt eine Zusammenstellung der ihm bekannten Erfahrungen, die gegen die Auffassung der Leim-Gerbstofffällung als Salzbildungsvorgang sprechen u. aus denen hervorgeht, daß für die Gerbvorgänge die Annahme chemischer Vorgänge zurzeit nicht einwandfrei möglich ist. Die Betrachtung der Gerbvorgänge als Adsorptionswrkgg. steht aber mit den heute bekannten Forschungsergebnissen in Einklang. (Chem.-Ztg. **32**. 593—94. 20/6.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 200391 vom 5/1. 1907. [16/7. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, für die Gärungsküpe direkt verwendbaren festen oder pastenförmigen Schwefelfarbstoffpräparaten.* Mischt man Schwefelfarbstoffe oder deren Leuko-, bezw. Hydroverbb. mit *Kohlehydraten* (z. B. *Kartoffelmehl*, *Weizenkleie*, *Zuckersirup*, *Melasse* od. dgl.) oder anderen Substanzen, *die eine Wasserstoff entwickelnde Gärung* erzeugen, wobei gleichzeitig auch noch Alkalien oder alkalisch wirkende Substanzen hinzugefügt werden können, so erhält man beständige Präparate, die beim Verdünnen mit W., sofern sie Alkalien usw. enthalten, ohne weiteres, anderenfalls nach deren Zusatz *Küpen* (*Gärungsküpen*) liefern, welche die Schwefelfarbstoffe in reduzierter Form enthalten, u. aus denen sich diese auf der Faser fixieren lassen. Man kann die Präparate auch in Pastenform bringen; in diesem Falle muß man jedoch, um Fäulnis zu verhüten, Alkalien oder Erdalkalien oder alkal. wirkende Substanzen hinzufügen. Verwendet man bei Herst. der Präparate gleich die Leukoverbb. derselben, so verhindern die in dem Präparate enthaltenen Gärungserzeuger beim Verdünnen mit W. eine Rückoxydation, bezw. sie reduzieren den durch Oxydation in der Küpe entstehenden Farbstoff. Statt die Präparate, wie vorstehend beschrieben, vorher zu mischen, kann man deren Mischung auch erst beim Ansetzen der Küpe vornehmen.

Kl. 12h. Nr. 200332 vom 23/3. 1907. [13/7. 1908].

Ernst Marquardt, Karow b. Berlin und **Carl Warth**, Charlottenburg, *Vorrichtung zur selbsttätigen Einleitung von wandernden Lichtbogen.* Die Einleitung von zwischen Elektroden emporsteigenden Lichtbogen geschah bisher durch Induktionsfunken oder mechanische Hilfsmittel; zur Vermeidung solcher hängt man nun die Elektroden an den oberen Enden beweglich oder federnd, parallel oder konvergierend auf; da die Elektroden vor dem Überspringen des

Digitized by Google

Lichtbogens entgegengesetzt statisch geladen werden, so ziehen sie sich gegenseitig an. Infolge der Anziehung der entgegengesetzten Ladungen werden die Elektroden an den unteren Enden sich am stärksten anziehen und so weit einander nähern, daß bei Anwendung von genügend hohen Spannungen ein Überspringen des Lichtbogens eintreten kann, bevor vollständige Berührung der Elektroden stattgefunden hat. Kurzschluß und Aneinanderschmelzen der Elektrodenenden werden auf diese Weise verhindert. Der Lichtbogen wandert in die Höhe, während die Elektroden in die Ruhelage zurückkehren. Ist der Lichtbogen oben angekommen und wieder erloschen, so wiederholt sich das beschriebene Phänomen. Es ist zweckmäßig, an dem unteren Ende der einen Elektrode ein kleines isolierendes Distanzstück aufzusetzen, so daß der zum Überspringen des Lichtbogens nötige kleinste Elektrodenabstand mechanisch fixiert ist. Das Überschreiten der Ruhelage der rückkehrenden Elektrode kann gleichfalls durch entsprechend angebrachte Isolierstücke verhindert werden.

Kl. 12i. Nr. 200302 vom 18/11. 1906. [13/7. 1908.]

Georg Erlwein, Berlin, *Ozonapparat*. Die korrodierende Einw. der elektrischen Entladungen, bezw. der Ozonluft auf die metallischen Pole von Ozonapparaten hat man bisher ohne Erfolg durch Überziehen der Pole mit Lacken, Harzen, Emaillen, deren Gemischen mit Füllstoffen, wie Oxyden oder Silicaten, zu verhindern versucht. Äußerst dauerhaft und für die Ozonerzeuger sehr geeignet sind nun *Entladungspole*, welche aus festen *Superoxyden* und *Oxyden*, wie *Bleisuperoxyd*, *Mangansuperoxyd*, *Eisenoxyd*, *Eisenoxyduloxyd* oder *Bleioxyd*, in Gestalt geeignet geformter Körper, oder auch aus Überzügen dieser Oxydkörper auf geeigneten Unterlagen bestehen.

Kl. 12i. Nr. 200333 vom 26/8. 1905. [13/7. 1908].

Dr. Wolters Phosphat, G. m. b. H., Schönebeck a. E., *Verfahren zur Gewinnung von Kaliumnatriumsulfat der Zusammensetzung $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ neben Kaliummagnesiumsulfat*. Bisher wurde dieses Doppelsalz durch Zusammenbringen von Glaubersalz mit Chlorkalium gewonnen, was jedoch infolge des hohen Preises des letzteren nicht rentabel ist; das neue Verf. bedient sich unreiner Kaliumsalzlösungen, u. zwar in der Weise, daß man Rohsalzlsgg., z. B. von *Kainit*, mit den zur Bildung des Doppelsulfats erforderlichen Bestandteilen unter Einhaltung eines Schwefelsäuregehaltes von höchstens 4,3 Äquivalenten Schwefelsäure auf 3 Äquivalente Kali in der Hitze zur Krystallisation bringt und die Ausscheidungen noch in der Hitze von der Lösung abtrennt. Der Gehalt an Kalium-Magnesiumsulfat in der gewonnenen Alkalidoppelsulfatlsg. hängt von der Menge des Kalis relativ zur Menge der Schwefelsäure ab. Bei Vermeidung eines Überschusses an Schwefelsäure sind in dem gefällten Alkalidoppelsulfat weniger als 15%, beim Überwiegen des Kaligehaltes dagegen etwa 2—3% Kaliummagnesiumsulfat vorhanden, wohingegen beim Überwiegen des Schwefelsäuregehaltes der Niederschlag aus über 50% Kaliummagnesiumsulfat in Form von Langbeinit besteht. Der feinkörnige Nd. aus dem gebildeten Alkalidoppelsulfat kann durch Decken von anhängender Chlormagnesiumlsg. befreit und die Deckflüssigkeit zur Lsg. neuer Mengen benutzt werden. Manche *sylvinhaltige Kainite* haben von vornherein die zur Darst. des Alkalidoppelsulfatsalzes richtige Zus., während sylvinfreie Kainite durch Zusatz von Sylvin oder Carnallit, bezw. kons. Düngesalzen die günstigste Zus. erhalten. Da durch Chlormagnesium der Gehalt der Lsg. an Kochsalz herabgedrückt wird, so kann durch die teilweise Verwendung der Chlormagnesiumlauge zur Lsg. des Rohsalzes die Kochsalzmenge so geregelt werden, daß nach der Beendigung des Ein-

Digitized by Google

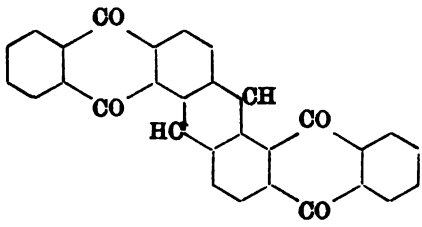
kochens oder Eindampfens, bezw. Erhitzung nur noch die gewünschte Menge Chlornatrium in der Lsg. vorhanden ist.

Kl. 12n. Nr. 200427 vom 6/1. 1906. [16/7. 1908].

Reimondo Conedera, Massa Marittima (Toskana, Ital.), *Verfahren zur Gewinnung von eisenfreien Kupfersulfatlaugen aus gerösteten kupferhaltigen Kiesen unter Zutritt von Luft und ohne künstliche Erwärmung.* Das neue Verf. benutzt die bekannte Oxydation von Ferrosulfat durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Ferrisulfat u. die ebenfalls bekannte Einw. von Kupferoxyd auf Ferrisulfat, bei der Kupfersulfat u. unl. basische Ferrisulfate entstehen. Diese Rkk. sind bereits zur Gewinnung von kupfersulfathaltigen Lsgg. ohne künstliche Erwärmung benutzt worden. So ist es bereits vorgeschlagen worden, geröstetes Erz in verwittertem oder unverwittertem Zustande auszulaugen u. die so erhaltene Mischlauge aus Kupfer- und Eisensulfat zu zementieren; oder aber das in Haufen geröstete Erz mit einer Eisenoxydulsalzlsg. zu durchtränken, auszulagen, dann mehrere Jahre in freien Haufen verwittern zu lassen u. sämtliche Laugen zu zementieren. Das Resultat dieser bekannten Verff. war stets eine Kupfer u. Eisen nebeneinander enthaltende Mischlauge. Demgegenüber besteht das neue Verf. gerade darin, daß die in Haufen gelagerten kupferhaltigen Abbrände mit einer gesättigten Lsg. von Kupfer- und Eisensulfaten durchtränkt werden u. die aus den Abbränden ablaufende Lauge bis zu ihrer Eisenfreiheit wieder auf die gerösteten Erze gegeben wird. Praktisch wird dabei wie folgt verfahren: Die in geeigneter Weise zerkleinerten Erze werden geröstet; ein Teil der gerösteten Erze wird ausgelaugt, um die nötige Menge gesättigter Lsg. von gemischten Sulfaten zu erzeugen. Selbstverständlich entfällt diese Behandlung, wenn nur auf irgendwelchem anderen Wege hergestellte Mischlaugen durch das neue Verf. zu reinigen sind; der andere Teil der gerösteten Erze wird mit der gesättigten Mischlauge befeuchtet; die wie oben erläutert befeuchteten Erze werden, nachdem sie abgetropft sind, auf eine Lagerstelle der Einw. der Luft ausgesetzt. Die ablaufende Lauge wird von Zeit zu Zeit untersucht und, wenn noch nicht eisenfrei, stets von neuem wieder über das Erz gegeben. Erweist sich die ablaufende Lauge als eisenfrei, so wird die gesamte Erzmasse — zweckmäßig an Ort u. Stelle — mit W. ausgelaugt. Die so erhaltene eisenfreie Kupfersulfatlauge kann sofort in üblicher Weise zur Krystallisation gebracht werden.

Kl. 12o. Nr. 199756 vom 25/3. 1905. [21/6. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines gelbgefärbten, in Alkalien unlöslichen Anthracenderivats.* Es wurde gefunden, daß *β-Methylanthrachinon* durch Behandlung mit Kondensationsmitteln in eine gelbgefärbte Verb. der Formel $C_{30}H_{14}O_4$ übergeführt wird, die wahrscheinlich durch Zusammentritt von 2 Mol. β-Methylanthrachinon unter B. eines neuen Benzolringes entstanden ist. Dieser Verb. würde bei der Annahme, daß die Kondensation an den zwischen der Methyl- und der CO-Gruppe liegenden Kohlenstoffatomen erfolgt, die nebenstehende Konstitution zukommen. Als Kondensationsmittel hat sich bisher Alkalihydrat, bezw. alkoh. Kali, Alkali u. Alkaliacetat bewährt. Als Ausgangsmaterial kann man auch in der Seitenkette substituierte Halogenverbb. des β-Methylanthrachinons anwenden, z. B. das *ω-Chlor-β-methylanthrachinon*, das *ω-Dichor-β-methylanthrachinon* (F. 199—200°), das *ω-Brom-β-*



Digitized by Google

methylanthrachinon (F. 200—202°) und das *ω-Dibrom-β-methylanthrachinon* (F. 216 bis 219°), welche durch Einw. des betreffenden Halogens auf das erhitzte β-Methylanthrachinon erhalten werden. Das Kondensationsprod. wird zweckmäßig zur Oxydation von vorhandener Hydroverb. mit einem Oxydationsmittel wie Hypochlorit behandelt, oder man setzt von vornherein Salpeter zu. Das Produkt krystallisiert aus h. Nitrobenzol in goldgelben Krystallen, die bei 360° noch nicht schm., wl. in Bzl., A., Ä. und Aceton, unl. in Alkalien. Lsg. in konz. Schwefelsäure bläulich rot. Durch Behandeln mit sulfierenden Mitteln entsteht eine Sulfosäure, die Wolle in echten braunen Tönen anfärbt.

Kl. 12o. Nr. 199757 vom 11/4. 1907. [23/6. 1908].

Ludwig Vanino, München, *Verfahren zur Darstellung von Thioverbindungen aus aliphatischen Aldehyden, Natriumthiosulfat und Säure.* Es ist bekannt, daß *Formaldehyd* beim Erwärmen mit *Natriumthiosulfat* in verd. Lsg. mit Salzsäure in geringer Ausbeute *Trithioformaldehyd* ergibt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3251; C. **1902**. II. 1174). Es hat sich nun gezeigt, daß konz. Natriumthiosulfatlsgg. bei Ggw. konz. Salzsäure in der Kälte den Formaldehyd glatt in geschwefelten Aldehyd überführen. Auch andere Aldehyde führen zu *geschwefelten Aldehyden*, so der gewöhnliche *Aldehyd* und der *Paraldehyd*.

Kl. 12o. Nr. 199758 vom 23/7. 1907. [23/6. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chloracylaminoanthrachinonen.* Bekanntlich wird das 1-Aminoanthrachinon durch Halogen in seine 2,4-Disubstitutionsprodd., bezw. intermediär (bei Anwendung von Brom) in das 2-Monohalogenderivat übergeführt, und analog erhält man aus 2-Aminoanthrachinon durch die Einw. von Brom sofort das 1,3-Dihalogenderivat, während z. B. aus 1,5-Diaminoanthrachinon 2,4,6,8-Tetrachlor-, bezw. 2,6-Dibromdiaminoanthrachinon etc. entstehen. Es hat sich nun gezeigt, daß man zu wertvollen Halogenacylaminoanthrachinonen gelangt, wenn man in der Weise verfährt, daß man die Aminoanthrachinone zunächst acyliert und dann der Einw. von Chlor unterwirft. Es tritt nämlich alsdann einerseits auf jede Aminogruppe nur ein Atom Halogen in das Molekül ein, und andererseits orientiert sich dieses bei den Acyl-1-aminoanthrachinonen in die p-Stellung zu der oder den vorhandenen Acylaminogruppen, während es bei 2-Acylaminoanthrachinonen in die der Acylaminogruppe benachbarte α-Stellung eintritt. Diese neuen Chloracylaminoanthrachinone sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Farbstoffe von Bedeutung.

Die Chlorierung gelingt sehr leicht, indem man das betreffende Acylaminoanthrachinon in einem Lösungs- oder Suspensionsmittel, z. B. W., Essigsäure, Eg., Tetrachlorkohlenstoff etc., löst oder suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen Chlor einleitet. Arbeitet man bei höherer Temperatur, so empfiehlt es sich, dem Reaktionsgemisch zur Vermeidung einer etwaigen Verseifung des Acylaminoanthrachinons (durch bei der Chlorierung auftretenden Chlorwasserstoff) säurebindende Mittel zuzusetzen, z. B. Natriumacetat, Soda, Kalk etc. Statt freien Chlors kann man auch chlorentwickelnde Mittel anwenden, z. B. Natriumhypochlorit und Salzsäure. *1-Acetamino-4-chloranthrachinon* (aus *1-Acetaminoanthrachinon*) krystallisiert aus Eg. in derben, gelben Krystallen, F. 203—204°. Beim Verseifen durch Lösen in Schwefelsäure u. Fällen mit W. entsteht *1-Amino-4-chloranthrachinon*, rote Nadeln, F. 179—180°; die p-Toluidinschmelze liefert das bekannte blaue halogenfreie Toluid. — *4,8-Dichlor-1,5-diacetyldiaminoanthrachinon* (aus *1,5-Diacetyldiaminoanthrachinon*) krystallisiert aus Nitrobenzol in derben, braunen Kryställchen, F. oberhalb 300°. — Das *4,8-Dichlor-1,5-diaminoanthrachinon* krystallisiert aus Nitrobenzol in roten, grünglänzenden Nadeln. — *4,8-Dichlor-1,5-anthrachinonylendiurethan* (aus

Digitized by Google

dem durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf *1,5-Diaminoanthrachinon* erhältlichen *1,5-Anthrachinonylendiurethan*) krystallisiert aus Nitrobenzol in derben, braunen Kryställchen. — *1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon* (aus *2-Acetaminoanthrachinon*) krystallisiert aus Eg. oder aus A. in hellgelben Blättchen oder Nädelchen, F. 240—241°. Das daraus durch Verseifung erhaltene *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* bildet derbe, rotbraune Krystalle, F. 234—236°. — *1-Chlor-2-anthrachinonylurethan* (aus *2-Anthrachinonylurethan*) bildet hellgelbe Blättchen, F. 189—191°.

Kl. 12e. Nr. 199873 vom 6/1. 1907. [29/6. 1908].

Nitritfabrik, Akt.-Ges., Cöpenick bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Diformin* (*Ameisensäureglycerinester*). Die Darstellungsmethoden der *Ameisensäureglycerinester* aus Glycerin und Oxalsäure etc. ergeben nicht direkt reine Formine, sondern nur Gemische von verschiedenen Forminen mit Glycerin, d. h. Prodd., welche sich in Ä. nicht vollständig lösen, während reine Formine klar ätherlöslich sind. Bei den bisherigen Verf. konnte daher das Diformin nur durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Ä. rein erhalten werden. Es wurde nun gefunden, daß beim Erhitzen von *Glycerin* mit wasserfreier, bezw. hochprozentiger *Ameisensäure* das Glycerin glatt und vollständig in *Formine* übergeführt wird, d. h. bei Anwendung der hierzu erforderlichen Menge Ameisensäure *Diformin* bildet. Diese Kondensation geht außerordentlich rasch vor sich, gleichzeitig ist es möglich, das bei der Kondensation frei werdende W., sowie die überschüssige, als Kondensationsmittel benutzte Ameisensäure direkt abzudestillieren, so daß als Reaktionsprodukt im Destillierapp. direkt nur reines Formin zurückbleibt. Das Diformin soll als Ersatz für Acetin, z. B. in der Druckerei, sowie als Ersatz für Ameisensäure technische Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 199959 vom 3/1. 1906. [3/7. 1908].

Walther Miersch, Niedersedlitz b. Dresden, *Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger Salzsäure aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der Säuren.* Das Verf. zur Gewinnung aromatischer *Sulfosäuren* und ihrer Alkalisalze neben gasförmiger *Salzsäure* aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Kalium- oder Natriumchlorid zur Bindung der SS. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurierungsgemisch ohne erheblichen Zusatz von W. mit dem Alkalichlorid erhitzt. Das Sulfurierungsgemisch wird direkt mit festem Kochsalz (oder auch mit Chlorkalium) unter allmählichem vorsichtigem Erhitzen versetzt. Man erhält hierbei die aus der Umsetzung der SS. im Sulfurierungsgemisch mit dem Kochsalz sich ergebende *Salzsäure* in Gasform, ein (nach der Verdichtung) unmittelbar verwertbares Erzeugnis. Allerdings läßt sich die dabei erfolgende Umsetzung zu Sulfonat nicht quantitativ herbeiführen, dafür ist aber — neben dem Vorteil der Gewinnung handelsfähiger Salzsäure — die fernere Verarbeitung des Sulfoproduktes, die nach verschiedenen Verfahrensweisen erfolgen kann, nunmehr leichter und vorteilhafter, weil eine beträchtliche Menge der SS. neutralisiert ist. Hinsichtlich der anzuwendenden Chloridmengen gilt als Regel für ein rationelles Arbeiten mit dem vorliegenden Verf., daß einerseits möglichst viel Sulfonat, bezw. Bisulfat gebildet werden, andererseits aber möglichst alles Chlor als Salzsäure abgehen soll; es sei denn, daß man die nach dem Abtrieb der Salzsäure verbleibende M. etwa nach dem Aussalzverf. weiter behandeln will, in welchem Falle ein Chloridüberschuß unschädlich ist. Hinsichtlich des etwaigen Wasserzusatzes gilt, daß in dem Reaktionsgemisch das zur B. der Salzsäure erforderliche W. vorhanden sein muß. War im Sulfurierungsgemisch sämtliche Schwefelsäure als Hydrat enthalten und darüber hinaus noch etwas freies W.

Digitized by Google

(bei *Benzolmonosulfosäure* etwa 10%) vorhanden, so bedarf es eines Wasserzusatzes nicht; zweckmäßig sieht man aber darauf, daß die Schwefelsäure mit dem freien W. zusammen (getrennt von den übrigen Bestandteilen des Gemisches betrachtet) einer Schwefelsäure von 60 bis herab auf 50° Bé. entspricht. Man kann die Erhitzung so weit treiben, daß eine Sonderung der im Reaktionsgefäß verbleibenden M. in zwei deutlich getrennte Schichten stattfindet, von denen die obere wesentlich aus dem Sulfoprod., die untere fast vollständig aus Bisulfat besteht.

Kl. 12p. Nr. 199844 vom 14/2. 1907. [26/6. 1908].

Emil Scheitlin, Altstetten b. Zürich, *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.* Es wurde gefunden, daß das *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon* leicht erhalten werden kann, wenn man auf das nach dem Verf. des Pat. 193632 (C. **1908**. I. 1001) erhältliche *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon* Dimethylsulfat einwirken läßt. Die Rk. tritt erst bei Wärmezufuhr ein und kann bis zum Ende geregelt werden. Die B. von Nebenprodd. findet daher nicht statt, und die Ausbeuten entsprechen fast der Theorie.

Kl. 12p. Nr. 200063 vom 27/4. 1907. [4/7. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Bromisovalerianylchinin.* Es wurde gefunden, daß durch Einw. von α-Bromisovalerianylbromid oder α-Bromisovalerianylchlorid auf *Chinin* oder sein Salze eine Verb. entsteht, die wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt und im besonderen als Keuchhustenmittel sich nützlich erwiesen hat. Das *α-Bromisovalerianylchinin* ist amorph, hellgelb, ll. in Methylalkohol, Äthylalkohol u. in SS., schwieriger in Bzl. u. Toluol, swl. in Lg. und Ä. Es wird in saurer Lsg. durch Quecksilberjodidjodkalium gefällt.

Kl. 22b. Nr. 200015 vom 21/9. 1907. [14/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198025 vom 23/6. 1907; vgl. C. **1908**. I. 1814.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Im wesentlichen der gleiche Farbstoff wie nach dem Verf. des Hauptpat. (Beispiel 1) wird nun erhalten, wenn man das dort verwendete Diaminodianthrachinonylamin durch das entsprechende *Dinitrodianthrachinonylamin* (Pat. 186465, vgl. C. **1907**. II. 866) ersetzt und letzteres mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel in Ggw. von Essigsäureanhydrid oder Eisessig behandelt.

Kl. 22e. Nr. 199492 vom 3/8. 1906. [18/6. 1908].

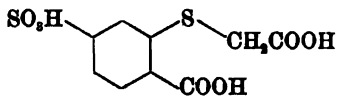
Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Dichlorthioindigoderivaten.* Nach Analogie der Verff. der Patt. 177345 und 198864 (vgl. C. **1906**. II. 1887 und **1908**. II. 215) gelangt man nun zu Dichlorindigoderivaten, welche aber nicht sulfuriert sind, wenn man *Monochlorphenylthioglykolsäuren* mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz solcher Mittel behandelt, welche die Kondensation, bezw. Oxydation fördern. Solche Mittel sind *Schwefelsäureanhydrid, Borsäure, Ferrisalze, Quecksilber, Quecksilbersalze* und *Nitrokörper*. Bei Mitbenutzung dieser Mittel kann man die Kondensation bei niedriger oder doch nur mäßig erhöhter Temperatur ausführen, so daß Sulfierung gar nicht eintritt. Die entstandenen Farbstoffe werden durch Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser isoliert und sind nach dem Filtrieren u. Auswaschen mit W., bezw. anderen Lösungsmitteln direkt gebrauchsfertig. Die Verwendungsart der neuen Prodd. schließt sich der des Thioindigos durchaus an. In Färbeeigenschaften sind sie dem Thioindigo sehr ähnlich.

Digitized by Google

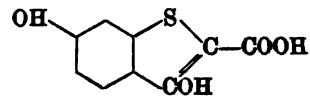
Kl. 22e. Nr. 200351 vom 20/7. 1907. [14/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs.* Erhitzt man *4-Sulfophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure* (Formel I.) mit einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron, so entsteht *Dioxythionaphthencarbonsäure* (Formel II.). Bei Zusatz von Salzsäure in der Kälte

I.



II.



scheidet sich diese S. in kleinen Blättchen ab. Sie löst sich in kalter Sodalag. leicht auf; schon beim Erhitzen mit W. gibt sie Kohlensäure ab und geht in das bei 198° schmelzende *6-Dioxythionaphthen* über. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert die Dioxythionaphthencarbonsäure einen *gelbroten Farbstoff*, welcher sich in Alkalien mit gelbroter Farbe auflöst, und dessen neutrale Alkalisalze aus ihren Lsgg. durch Salze in kleinen, rötlichen, grünlich schillernden Krystallnädelchen erhalten werden können, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Dieser Farbstoff läßt sich leicht verküpen, er liefert aber außerordentlich säureempfindliche Färbungen; das neue Verf. beruht nun auf der überraschenden Beobachtung, daß dieser wertlose Farbstoff bei der Behandlung mit *Formaldehyd* in einen völlig alkali- und säurebeständigen Farbstoff übergeht, der Wolle und Baumwolle in gelbstichig roten Nuancen echt anfärbt. Der Farbstoff, ein dunkles Pulver, löst sich in konz. Schwefelsäure violett und gibt mit Hydrosulfit eine gelbgefärbte Küpe, aus der Baumwolle in gelbroten Nuancen von sehr guter Echtheit angefärbt wird.

Kl. 22f. Nr. 199493 vom 11/6. 1907. [17/6. 1908].

Chemische Fabrik Marienhütte Gebr. Alberti, Langelsheim a. H., *Verfahren zur Reinigung von Zinklaugen für die Lithoponfabrikation durch Elektrolyse.* Die wesentlichste Verunreinigung der für die Lithoponfabrikation zu verwendenden Zinklaugen bildet das *Cadmium;* man entfernt dasselbe bisher, nach Abscheidung des Mangans und Eisens, durch Kochen mit Zinkstaub und gibt in ziemlicher Konzentration Kupfervitriol zu, um durch die sich bildende galvanische Kette die Ausscheidung des Cadmiums zu unterstützen. Einfacher gelingt nun dessen Abscheidung, wenn man die Rohlaugen in einem verbleiten Bottich der *Elektrolyse* unterwirft. Als Anode dient metallisches Zink, das in Tafel- oder Stangenform in die Mitte des Bottichs gehängt wird. Das Zink löst sich in der neutralen Lauge in dem Maße, wie die Fremdmetalle ausfallen. Diese werden an der als Kathode dienenden Bleibekleidung des Bottichs schwammförmig abgeschieden. Der Vorzug dieser Anordnung ist, daß eine beständige Zirkulation der Fl. vom Zink nach den Wänden und dem Boden des Gefäßes stattfindet, so daß eine Rührung nicht notwendig ist. Die Elektrolyse wird beendet, sobald eine herausgenommene Probe frei von Cadmium ist. Dieser Punkt zeigt sich auch durch ein Steigen der Spannung, die zur Elektrolyse nötig ist. Der Wattverbrauch ist außerordentlich gering, weil die Stromausbeute bei der Neutralität der Lauge fast quantitativ und die aufzuwendende Spannung infolge der l. Anode minimal ist. Der Zinkverbrauch beträgt dem elektrochemischen Äquivalent gemäß etwas mehr als die Hälfte vom ausfallenden Cadmium, was auch einen großen Vorteil der bisherigen Arbeitsweise gegenüber bedeutet, die ungefähr das Sechs- bis Achtfache des ausfallenden Kadmiums an Zinkstaub verlangt, dessen Wert vielfach nicht im Verhältnis zu seinem Zinkgehalt steht. Als Anode kann Werkzink benutzt werden, dessen Fremdmetalle bei der niedrigen Spannung nicht in Lsg. gehen, sondern sich als Schlamm abscheiden.

Digitized by Google

Kl. 22h. Nr. 200524 vom 26/3. 1907. [18/7. 1908].

Heinrich Trillich, München, *Verfahren zum Härten von Teer, Teerprodukten, Harzen und Harzprodukten.* Aus Teer läßt sich durch Schmelzen mit fein verteiltem Kalk und Schwefel ein wesentlich härteres, asphaltartiges Produkt erhalten, doch erschwert die erforderliche feine Verteilung des Kalkes und des Schwefels das schon an u. für sich infolge der Verwendung von Kalk u. Schwefel teure Verf. erheblich. Wesentlich billiger gestaltet sich nun dieses Verf., wenn der *Teer* an Stelle der genannten teueren Reagenzien mit gebrauchter, event. mit trockenem *Kalkhydrat* vermischter *Gasreinigungsmasse* (*Lamingscher Masse*) gekocht wird, welche je nach Bedarf vorher von Cyan u. Ammoniak befreit („*entblaut*") werden kann. Das erhaltene Prod. ist, da Schwefel in feinster Verteilung wirkt und auch das Eisenoxydulhydrat außerordentlich harte Prodd. bildet, ein *asphaltartiges Pech*, das sich leicht in Rohbenzol und anderen Lösungsmitteln löst u. als *Eisenlack, Dachanstrich, Dachpappenanstrich* etc. vorzügliche Dienste leistet, durch seinen Gehalt an Eisenverbb. auch wesentlich wetterfester ist. Wird die gebrauchte Gasreinigungsmasse vor ihrer Verwendung nicht entblaut, so erhält man bei Anwendung des beschriebenen Verf. ein glänzend schwarzes Prod. In der gleichen Weise wie Teer lassen sich auch *Teerprodukte* (einschließlich *Asphalt*), *Harze* und *Harzprodukte* oder Mischungen hiervon mit gebrauchter Gasreinigungsmasse härten.

Kl. 23a. Nr. 200157 vom 11/7. 1906. [9/7. 1908].

Malcolm Mc Kenzie, Plainfield, V. St. A., *Verfahren und Apparat zur Gewinnung von Terpentinöl und anderen Produkten aus Hols.* Bei diesem Verf. wird das Holz der Wirkung eines *Harzbades* oder ähnlicher Substanzen, wie Harzöle, andere Öle, KW-stoffe, das bis zu einer verhältnismäßig hohen Temp. erhitzt wird, unterworfen. Dabei zieht das erhitzte Harz das *Hols* aus; die ausgezogenen Stoffe, insbesondere das *Terpentinöl*, werden nun aber nicht gleich in demselben Kessel, in welchem es aus dem Holz extrahiert wurde, sondern in einem zweiten Behälter, in welchen das Harzbad geleitet wird, in üblicher Weise durch Einleiten von Dampf vom Harz getrennt.

Kl. 23d. Nr. 199909 vom 29/12. 1906. [2/7. 1908].

Philipp Schwoerer, Straßburg i/E., *Vorrichtung zur Überführung der Ölsäure in Stearinsäure nach dem Kontaktverfahren.* Die Vorrichtung dient dazu, nach dem bekannten Verf., *Ölsäure* unter der Einw. von *Wasserstoff* bei Ggw. eines als *Katalyt* wirkenden *fein verteilten Metalles*, z. B. *Nickel*, technisch in *Stearinsäure* umzuwandeln. Die Vorrichtung besteht aus einer doppelwandigen, kolonnenartigen Heizkammer, in welcher eine vom Deckel bis zum Boden reichende Schnecke mit aufgebogenem Rand eingepaßt ist, über die die Ölsäure herabfließt. Um nun eine schädigende Einw. des allmählich innerhalb der Temp. von 250—270° im fl. Zustande gebildeten Teers auf den Katalysator zu verhindern, ist die katalytische Substanz (mit Kupfer- oder sonstigem Metallgerippe versehener, mit Nickel imprägnierter Asbest von möglichst großer Oberfläche) an der Unterseite der Schnecke angebracht, so daß dieselbe von dem Teer nicht benetzt wird. Beim Herabfließen der h. Fettsäuren über die Schnecke verdampfen sie, und der Öldampf tritt mit dem gleichzeitig eingeleiteten, überhitzten Wasserdampf und Wasserstoff unter Einw. des Katalyten in Rk., und die gebildete *Stearinsäure* destilliert durch das am Ende der Schnecke aus dem Reaktionsapparat austretende Abzugsrohr ab und wird dann kondensiert.

Kl. 28a. Nr. 199569 vom 11/12. 1906. [19/6. 1908].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Gerben mit Metallsalzen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die in der Färberei

Digitized by Google

wegen ihres guten Beizvermögens geschätzten *Doppel-* und *Triplemordants*, in welchen ein *Metallsesquioxyd* mit zwei Metalloxyden (MeO) oder verschiedene Sesquioxyde (Me_2O_3) miteinander und mit einem MeO-Oxyd verbunden sein können, bei deren Verwendung in der *Mineralgerberei* ein besonders *festes Leder* ergeben, das außerdem die Erzielung echter Ausfärbungen, speziell mit soliden Beizenfarbstoffen, ermöglicht. So kann man z. B. die Haut zuerst mit einem basischen Chromoxydsalz (z. B. *basischem Chromichlorid*) gerben und dann etwa mit einer *Zinkoxydnatron*lsg. nachbehandeln. Das *basische Chromsesquioxydsalz* verliert durch das Natron seinen letzten Rest Säure. Das Cr_2O_3, seines Lösungsmittels beraubt, muß sich also niederschlagen und mit ihm in inniger Verb. das Zinkoxyd, das ja auch nur durch das Natron in Lsg. gehalten wurde. Die neue Verb. ist viel fester an die Haut gebunden als die einfachen Oxyde. Das Zinkoxydnatron kann dabei durch andere ähnliche Verbb., z. B. *Tonerdenatron*, *Kupferoxydammoniak* etc., ersetzt werden. Da im Natronzinkat *Türkischrotmonopolöl* u. dgl. l. ist, so können die entsprechenden Fettsäuren ebenfalls als Metallverb. in die Fällung mitgerissen und dadurch dem Leder mehr Geschmeidigkeit und Undurchdringlichkeit verliehen werden.

Kl. 29b. Nr. 199885 vom 5/4. 1907. [27/6. 1908].

Ernst Berl, Zürich, *Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, von Schieß-, Sprengmaterialien u. dgl. besonders geeigneter Nitrocellulose.* Hochkonz., dabei dünnflüssige u. daher sehr gut zur Herst. *künstlicher Seide* geeignete *Nitrocelluloselösungen* (von niederer Viscosität) werden nun erhalten, wenn man die *Cellulose* vor der Nitrierung und nach der Entfernung des W. längere Zeit bei Gegenwart von *inerten sauerstofffreien Gasen*, wie z. B. *Kohlensäure*, *Stickstoff*, *Wassergas*, *abgekühlten Feuergasen* oder von *überhitztem Wasserdampf* auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei eine *Depolymerisation der Cellulose* bewirkt zu werden scheint. Durch Veränderung der Temp. einerseits, der Dauer des Erhitzens andererseits läßt sich die Viscosität innerhalb gewisser Grenzen beliebig ändern. Auch für die Herst. von *rauchschwachen Pulvern* ist das neue Verf. vorteilhaft, weil die danach erhaltenen hochnitrierten Cellulosen hochkonz. Lsgg. geringer Viscosität liefern, womit gleichzeitig eine wesentliche Verbilligung der Herstellungskosten verbunden ist einerseits infolge erhöhter Ausbeute an nitrierten Prod. und der Möglichkeit öfterer Regenerierung des Nitriergemisches, andererseits infolge geringeren Verbrauches an Lösungsmitteln und Ersparnis an mechanischer Kraft beim Herauspressen der viscosen Lsgg. aus den üblichen Formen.

Kl. 29b. Nr. 200023 vom 23/4. 1907. [3/7. 1908].

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges., Kelsterbach a. M., *Verfahren zur Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen u. dgl. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Celluloselösungen mit Hilfe von Aluminium- oder Chromsalzen aus Viscoselösungen.* Die für das Verspinnen in Mineralsäuren erforderliche Abscheidung der in der Rohviscose enthaltenen *Sulfidverbb.* gelingt nun in verd. Viscoselsgg. besonders vorteilhaft und ohne schädliche Beeinflussung des *Cellulosexanthogenats*, wenn man Aluminium- oder Chromsalze unmittelbar auf die nicht koagulierte Viscoselsg. einwirken läßt. Die Rk. verläuft dabei unter Verwendung von Aluminiumsalzen wie folgt:

$$3Na_2S + Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 3H_2S + Al_2(OH)_6 + 3Na_2SO_4.$$

Aus der so entstandenen, sehr verd. neutralen Lsg. scheidet sich beim Stehen freiwillig unter zeitweiligem Umrühren eine relativ reine, in W. unl. *Celluloseverb.* als flockiger oder breiförmiger Nd. ab, der, durch Schleudern oder Pressen von der wss. Fl. befreit, in fester Form gewonnen und in Alkalilauge gelöst und mit

Digitized by Google

Mineralsäuren koaguliert, sich zu glänzenden Fäden, Häutchen etc. verarbeiten läßt, die nach dem Auswaschen mit W. beim Trocknen wenig einschrumpfen, so daß sie beim Trocknen im gespannten Zustande infolge zu starker Dehnung weder reißen, noch eine Beeinträchtigung ihrer Festigkeit überhaupt erfahren.

Kl. 29b. Nr. 200265 vom 28/12. 1906. [13/7. 1908].

Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, Lyon-Monplaisir, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrocellulose.* Bei dem *Verspinnen von Nitrocelluloselösungen* findet oft durch vorzeitiges Verdunsten des Lösungsmittels ein Schrumpfen der Fäden, ehe sie in die Erstarrungsflüssigkeit gelangen, statt, wodurch ihre Gestalt und Stärke verändert wird, so daß sie unansehnlich werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, durchwandern die aus den Spinndüsen kommenden *Kollodiumfaden*, bevor sie die Koagulationsflüssigkeit erreichen, in senkrechter Richtung ein Rohr oder dergl. von beträchtlicher Länge, in dem *hochgradiger Alkohol* verdampft wird, der das vorzeitige Trocknen des Fadens verhindert.

Kl. 30h. Nr. 199664 vom 7/4. 1907. [22/6. 1908].

Otto Hoffmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Zahnzementen.* Zur Herst. dieser *Zahnzemente* sollen an Stelle der bisher verwendeten Tonerdesilicate diejenigen künstlichen *Zeolithe*, die ihrer chemischen Natur nach als *Aluminatsilicate* aufzufassen sind, dienen. Man kann dieselben stark glühen, wodurch ihre Struktur dichter wird, ohne daß sie hierdurch die Fähigkeit verlieren, mit Phosphorsäure abzubinden. Zur Herst. von Zahnzementen mittels dieser Aluminatsilicate werden diese zweckmäßig für sich oder in Mischung mit Tonerdephosphaten oder Boraten oder den sonst für den gleichen Zweck benutzten Stoffen mit Phosphorsäurelösungen zu einer knetbaren M. verrührt. Die neuen Zemente zeichnen sich, wenn ihnen nicht erhebliche Mengen von Schwermetalloxyden beigemengt sind, durch ein schönes, durchscheinendes, dem natürlichen Zahnbein ähnliches Aussehen, sowie durch große Härte und Unlöslichkeit in den Mundsäuren aus.

Kl. 30h. Nr. 200252 vom 18/4. 1907. [10/7. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines bei Menschen wirksamen Streptokokkenserums.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß gerade *Affen* geeignet sind, in ihrem Blute nach Impfung mit menschenvirulenten Streptokokken auch beim Menschen gegen Streptokokkenerkrankungen wirkende Schutzstoffe zu erzeugen. Zur Herst. eines geeigneten Serums verwendet man vom Menschen gezüchtete, menschenvirulente, lebende Streptokokken, die dem Affen ins Blut und unter die Haut eingeimpft werden. Nach Ablauf der Erkrankung und einer größeren, verschieden langen Erholungszeit wird den Tieren Blut entnommen und in bekannter Weise zu Serum verarbeitet.

Bibliographie.

Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Neue Folge: Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten. Leipzig 1908. gr. 8. XI und 191 SS. mit Figuren. Mark 5.

Böttger, W., Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. 2., umgearbeitete u. stark erweiterte Auflage. Leipzig 1908. gr. 8. XVI u. 524 SS.

Digitized by Google

mit Tabellen (21 SS), 1 kolorierten Spektraltafel u. 24 Figuren. Leinenband. Mark 11,20.

Tabellen allein, 21 SS., kart. Mark 0,80.

Ciamician, G., La Chimica organica negli organismi. Bologna 1908. 8. Mark 2,50.

Claassen, H., Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. 3., vermehrte Auflage. Magdeburg 1908. gr. 8. Leinenband. Mark 15.

Dedekind, A., Beitrag zur Purpurkunde. Band III: Briefe des Nestors der Purpurforscher H. DE LACAZE-DUTHIERS u. Fortsetzung der Sammlung internationaler Quellenwerke für Purpurkunde. Berlin 1908. gr. 8. VIII und 778 SS. mit Tafeln, zum Teil in Farbenlichtdruck. Mark 15.

Band I u. II. 1898—1906. 364 u. 411 SS. mit 4 Bildn. und 6 Tafeln. Mark 14.

Demjanow, J., Winogradow, W., u. Gegorow, J., Landwirtschaftliche Analyse. Teil II: Dünger, Futter- u. Nährstoffe (Russisch). Moskau 1908. 8. 26 SS. mit Figuren. Mark 5.

Handbuch der Physiologischen Methodik. Unter Mitwirkung von L. ASHER, A. BETHE, C. BOHR u. a., herausgegeben von **R. Tigerstedt**. (In 3 Bänden.) Band I. Abteilung 2: Protisten, wirbellose Tiere, physikalische Chemie. Leipzig 1908. Lex. 8. 232 SS. mit 97 Figuren. Mark 7,50.

Band I. Abteil. 1 in Vorbereitung.

Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks und verwandter Industrien. Herausgegeben von **A. Sansone**. Leipzig. Mit Abbildungen u. Zeugproben. — Jahrgang I: 1908 (12 Lieferungen). Mark 24.

Junowsky, E., Kommentar für die praktische Arbeit im chemischen Laboratorium. Berlin 1908. 8. 148 pg. Halbleinenband. Mark 4,80.

Morochowetz, L., Die Einheit der Proteinstoffe; historische und experimentelle Untersuchungen. Band I: Das Globulin und seine Verbindungen (Albuminum autorum). Teil 1: Zooglobin. Deutsche Ausgabe, aus dem Russischen übersetzt, mit Zusätzen vom Verfasser. Lieferung 2. Berlin 1908. Lex. 8. SS. 193 bis 384. Mark 5.

Pizzighelli, G., Anleitung zur Photographie. 13., vermehrte Auflage. Halle 1908. 8. 474 SS. mit 27 Tafeln und 255 Figuren. Leinenband. Mark 4,50.

Reitz, A., Chemische und bakteriologische Untersuchung von Milch und Milchprodukten. 2. Auflage. Stuttgart 1908. 8. 34 SS. mit Figuren. Mark 2.

Rüdorff, F., Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Ausgabe B. 14. Auflage. Berlin 1908. gr. 8. 319 SS. mit 1 farbigen Spektraltafel u. Figuren. Mark 3,60.

Einzeln: Teil I: Anorganische Chemie. 247 SS. mit 1 farbigen Tafel u. Figuren. Mark 2,80.

Spilker, A., Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Halle 1908. gr. 8. mit 36 Figuren. Mark 3,60.

Stolze, F., Photographisches Lexikon. Halle 1908. 8. 201 SS. Mark 4,50.

Teichmann, H., Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle 1908. gr. 8. mit 38 Figuren. Mark 6,80.

Truchot, P., Les Pyrites (Pyrites de fer; Pyrite de cuivre). Traité pratique. Paris 1907. 8. VIII et 348 pg. av. 77 figures. Mark 7,50.

Uhler, H. S., and Wood, R. W., Atlas of Absorption Spectra. Washington 1907. 4. 59 pg. with 26 plates and 7 figures. Mark 7,50.

Vulitch, V. de, Les produits industriels des Goudrons de Houilles et leurs applications. Paris 1908. 8. 168 pg. Mark 2.

Schluß der Redaktion: den 20. Juli 1908.

Digitized by Google

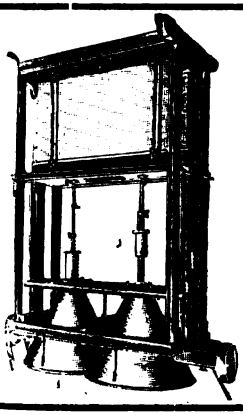
Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Heerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218.]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folie. Preis 2 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien und ist von uns zu beziehen:

Foods and their Adulteration

Origin, Manufacture, and Composition of Food Products; Description of common Adulterations, Food Standards, and National Food Laws and Regulations

by **Harvey W. Wiley** M. D., Ph. D.

Ein Großoktavband von 637 Seiten mit 11 farbigen Tafeln und 86 Textfiguren.
Philadelphia 1907.

Preis 18 Mark in Leinenband.

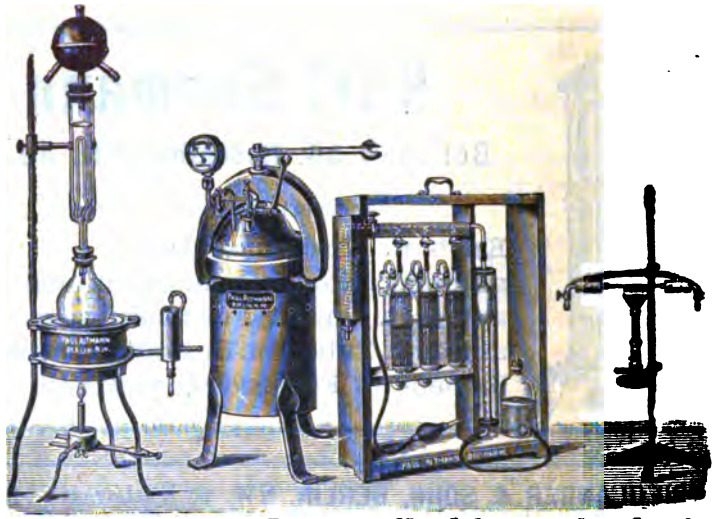
Dr. Wiley ist Chief Chemist in the Bureau of Animal Industry, Department of Agriculture, Washington. Er gilt in Amerika auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie als Autorität und hat sich namentlich durch Aufstellung eines neuen Nahrungsmittelgesetzes bekannt gemacht. — **Infolge des großen Bedarfes an amerikanischen Lebensmitteln in der alten Welt ist Dr. Wileys Buch auch für Deutschland äußerst wichtig.**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Reklame-Felder

für Hamburg und Umgegend

sind zu vermieten. [264]

H. Cohrs, Eppendorferweg 145, Hamburg 30.

Verwertung

für kieferne Sägespäne und ein Verfahren, Sägespäne als Viehfutter zu verwerten sucht [263]

Oderberg-Bralitz. **C. Müller.**

Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

[224]

Apparate

für Bodenuntersuchung — Gasanalyse

Elektrochemie — Milchuntersuchung

Autoklaven — Wasserstrahlgebläse

Gasolinapparate — Destillationsapp.

Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
SEP 28 1908
HARVARD COLLEGE.

Nr. 6. 8. 469—560.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 12. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Tolmacz, Hahnpipette 469.

Kohl (M.), Laboratoriums-Spülbecken 469.

Sartory (A.), Heiz- und Trockenblech 469.

Carteret (M.) u. (G.), App. zur Desinfektion 469.

Plahl (W.), Vorrichtung zum Abfüllen von Nährlegg. in Reagensröhren 470.

Gaucher (L.), Vorratsflasche für aseptische Fll. 470.

Thiel (A.), Füllung von Glasröhren mit fl. CO_2 470.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Pissarshewski (L.), Atomhypothese und energetische Weltanschauung 471.

Beketow (N.), Energie der Elemente 471.

Sackur (O.), Osmot. Druck von konz. Legg. von Nichtelektrolyten 472.

Porter (A. W.), Osmot. Druck von kompressiblen Legg. 472.

Buxton (B. H.) u. Rahe (A. H.), Einfluß der Temp. auf die Ausflockung von Kolloiden 473.

Reboul (G.), Anwendungen der kinetischen Theorie der Metalle 473.

Léauté (A.), Selbstinduktionsfunken 473.

Weiss (P.) u. Beck (P. N.), Spezif. Wärme und Feldstärke der ferromagnet. Substanzen 473.

Owen (G.) u. Hughes (A. L.), Entstehen von Molekularaggregaten bei plötzlicher Abkühlung 474.

Moulin (M.), Ionisation der Gase durch α-Strahlen und Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung 474.

Duane (W.), Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Ra 475.

McLennan (J. C.), Radioaktivität gewöhnlicher Metalle und durchdringungskräftige Strahlung aus der Erde 475.

Donau (J.), Polarimetrische Verss. mit kleinen Flüssigkeitsmengen 475.

Digitized by Google

Landau (St.), Magnetische Rotationspolarisation im Ultravioletten 476.
Redgrove (H. St.), Thermische Konstanten von organ. Sauerstoffverbb. 476.
Richarz (F.), Gesetz von Dulong und Petit 476.
Biron (E.), Spezif. Wärme und osmot. Druck der Lagg. 478.
Schröder (J.), Veränderung der spezifischen Wärme des A. bei seiner Auflösung in Fll. des Kohlenwasserstofftypus 479.
Bredig (G.) u. Wilke (E.), Erregung und Beeinflussung katalytischer Pulsationen durch elektrische Ströme 479.
Ipatjew (W.), Rolle der Oxyde bei der Katalyse 480.
Henrichsen (S.), Demonstration der Dampfspannung des W. 482.

Anorganische Chemie.

Levi (M. G.), Migliorini (E.) u. Ercolini (G.), Einw. der Metalle auf die wss. Lagg. der Persulfate 482.
Tschernaja (N.), Best. der Tempp. der größten D. der wss. HCl-Lagg. und deren Ausdehnungskoeffizienten 484.
Shukow (I.), Stickstoffmetalle und ihre magnetischen Eigenschaften 484. — Magnetische Chromoxyde 486.
Jost (F.), Ammoniakgleichgewicht 484.
Giran (H.), Mol.-Geww. der Phosphorsäuren 485.
McLennan (J. C.), Radioaktivität der Kaliumsalze 485.
Abegg (R.), Dampfdruck von Salmiak 485.
Neuberg (C.) u. Rewald (B.), Kolloide u. gelatinöse Verbb. der Erdalkalien 485.
Kablukow (I.), $AlBr_3$ und seine latente Schmelzwärme 486.
Wolshina (W.), Gleichgewichtsbedingungen der Systeme aus $FeCl_3$, K_4FeCy_6 und H_2O 486.
Bellucci (I.) u. de Cesaris (P.), Roussinsche Salze 487.
Kurilow (W.), Evolutionsprinzip in der Chemie 487.
Tschumanow (S.), Elektrische Leitfähigkeit der Systeme aus $ZnSO_4$, NH_3 und H_2O 487.
Hahn (O.), Mesothorium 487.
Borodowski (W.), Energie des Ra 488.
Sidgwick (N. V.) und Tizard (H. T.), Anfängliche Umwandlung der Radiumemanation 488.
Perkins (P. B.), Best. des Mol.-Gew. der Radiumemanation durch Vergleich ihrer Diffusionsgeschwindigkeit mit der von Quecksilberdampf 489.
Friedrich (K.) und Leroux (A.), Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Cu_2Se, Ag-Ag_2Se und Pb-PbSe 489.
Coppadoro (A.), Elektrolytische B. von Peroxydverbb. des Sn 490.
Ruff (O.) und Eisner (F.), Titanstickstoff und Titanstickstoffhalogenide 490.
Kurnakow (N.), Konstantinow (N.) und Isküll (W.), Antimonide des Fe und des Cd 492.
Podkopajew (N.), Legierungen des Pt mit Sn 493.

Organische Chemie.

Skita (A.), Farbe und Konstitution von organ. Verbb. 494.
Schroeter (G.) und Sondag (W.), Diamyläther und Äther höher molekularer Alkohole 495.
Wegscheider (R.), Verseifung der Glycerinester 495.
Schrötter (H.), Weitzenböck (R.) und Witt (R.), Cholesterin, Cholalsäure und ein gemeinsames Abbauprod. derselben 495.
Self (P. A. W.), Saure Glycerophosphate 496.
Nathan (F. L.) und Rintoul (W.), Nitroglycerin 496.
Forster (M. O.), Fierz (H. E.) u. Joshua (W. P.), Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters 497.
Fenton (H. J. H.), Titanidioxymaleinsäure und Nachw. des Ti 497.
Stewart (A. W.), DE. und chemische Konstitution 497.
Zelinsky (N.) und Stadnikow (G.), Alanin und α-Aminobuttersäure 498.
Falck (E.), Theoretische Best. des Dampfdruckes fester und fl. CO_2 498.
Diels (O.) und Jacoby (E.), Carboxäthylisocyanat 498.
Zelinsky (N.) und Schlesinger (N.), Verhalten des Trimethylenbromids Zn-Staub und Essigsäure gegenüber 499.
Zelinsky (N.) und Gutt (J.), Äthyltetramethylen 500.
Zelinsky (N.) und Gorsky (A.), Isomere Dihydrobenzole und opt.-akt. Dihydrotoluol 500.
Stadnikow (G.), Imino- und Nitrilosäuren 502. — Propioiminocycloheptancarbonsäure 502.
Robertson (Ph. W.), FF. der Anilide, p-Toluidide und α-Naphthalide der normalen Fettsäuren 503.
Milrath (H.), Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und Acetylphenylhydrazin 504. — Einw. von as. Benzylphenylhydrazin auf Harnstoff 505.
Goldschmiedt (G.), Triazane 504.
Troeger (J.) u. Lindner (B.), Einw. von Alkylhalogenen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime und Thioacetamide 505.
Guerbet (M.), Durch Kondensation des Natriumbenzylats mit Propyl-, Butyl- u. Isoamylalkohol entstandene primäre Alkohole 507.
Schmidt (Hans), Anisalchlorid 507.
Patterson (Th. St.) und McMillan (A.), Polarimetr. Unters. intramolekularer Umwandlungen von inaktiven Substanzen 508.
Mech, Kondensationsprodd. der o- u. p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton 508.
Cousin (H.) u. Hérissey (H.), Oxydation des Eugenols durch das oxydierende Enzym

Digitized by Google

der Pilze und durch Eisenchlorid; B. von Dehydrodieugenol 508.
Perkin (W. H.) jun. und Pope (W. J.), 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure 509.
Rochussen (F.), Campher, ätherische Öle und Riechstoffe 509.
Tschitschibabin (A. E.), p-Benzhydryltetraphenylmethan 510.
von Szathmáry de Szachmár (L.), Best. der Löslichkeitsverhältnisse des Diphenylaminblaues u. Triphenylpararosanilinchlorhydrats 510.
Duval (H.), Bisazokörper 511.
Clarke (L.) u. Jackson (C. L.), Rosocyanin 511.
Friedlaender (P.), Indigoide Farbstoffe 514.
Bezdrik (A.), Friedlaender (P.) u. Klaber (J.), Indigoide Farbstoffe 515.
Friedlaender (P.) u. Schuloff (R.), Indigoide Farbstoffe 517.
Bülow (C.) u. Schaub (F.), Arylazoacetessigesteracylhydrazone und ihre Umwandlung in Abkömmlinge des 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolons mit einem am primären Stickstoffatom hängenden Säurerest 518.
Michaelis (A.), Pander (R.), Lehmann (E.) u. Dulk (E.), Thiopyrazolone 519.
Young (G.) u. Dunstan (A. E.), Anilinobenzoxazol u. Anilodihydrobenzoxazol 522.
Simonsen (J. L.), 6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbonsäureäthylester 523.
Simon (L. J.), Synthese der Stickstoffringe 524.
Biberfeld (J.), Synthetisches Suprarenin 525.
Stolz (F.) und Flaecher, Synthetisches Suprarenin 525.
Fischer (Otto) u. Römer (F.), Phenylchinoxaline 525.
Biltz (H.) u. Horrmann (P.), Aliphatisch substituierte Oxytriazine u. Dihydrooxytriazine 526.
Skraup (Z. H.) und v. Hardt-Stremayr (E.), Amidstickstoff der Proteine 527.

Physiologische Chemie.

Brandel (I. W.), Pflanzenfarbstoffe 527.
Laborde (J.), Ursprung des roten Farbstoffs der roten Trauben etc. 527.
Ssamojlow (A.) u. Pheophilaktowa (A.), Einfluß der Gerinnung des Blutes auf die Leitfähigkeit desselben 528.
Buglia (G.), Veränderungen der Oberflächenspannung des Blutserums unter dem Einfluß von verschiedenen Elektrolyten 528.
Pekelharing (C. A.), Fibrinferment 528.
Hekma (E.), Citronensaures Na bei Unterss. über Phagocytose 528.
Arrhenius (S.), Hämolytische Versuche 529.
Famulener (L. W.) u. Madsen (Th.), Abschwächung der Antigene durch Erwärmung 529.
Neuberg (C.), Lipolyse, Agglutination und Hämolyse 529.
Japelli (G.), Einfluß der Frequenz etc. der elektrischen Reize auf die Eigenschaften des Speichels 529.
Herzog (R. O.) und Kasarnowski (H.), Diffusion von Kolloiden 529.
Loeb (J.), Isosmotische und isotonische Lgg. bei künstl. Parthenogenese 530.
Mendel (L. B.), Einfluß der Nahrung auf die Zus. des Tierkörpers 530.
Höber (R.) u. Kempner (F.), Farbstoffausscheidung durch die Nieren 530.
Rancken (D.) u. Tigerstedt (R.), Temp. im menschl. Magen 530.
Hemmeter (J. C.), Wirkung der Totalexstirpation sämtlicher Speicheldrüsen auf die sekretorische Funktion des Magens beim Hunde 530.
Polimanti (O.), Veränderungen von normalen Fll. während ihres Fäulnisprozesses 531.
Van Leersum (E. C.), Ausscheidung von Aminosäuren während der Schwangerschaft und nach der Entbindung 531.
Quade (F.), Totalsynthese des Eiweißes im tierischen Organismus 531.
Weinland (F.), B. von Fett aus eiweißartiger Substanz im Brei der Calliphoralarven 531.
Sabbatani (L.), Pharmakolog. und toxische Wirkung von Hg 532.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Reidemeister (W.), Einfluß von Säure- etc. Zusatz auf die Festigkeit des Agars 532.
Krzemieniewska (H.), Ernährung des Azotobacters 532.
Staněk (V.) u. Mišković (O.) Betain als Stickstoffnährsubstrat der Hefe 532.
Fischer (Hugo), Geschichte des Gärungsproblems 532.
Palladin (W.), Reduktase im Prozesse der Alkoholgärung 532.
Richet (Ch.), Wirkung schwacher Dosen auf physiologische Vorgänge, besonders auf Gärungen 533.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fettick (O.), Antibakterische Wirkung des Lysoforms 533.
Sage (C. E.), Keimtötende Wirkung von Liquor cresolis compositus 533.
Siegfeld (M.), Milch und Molkereiprodd. 534.
Vandevelde (A. J. J.), Milchzucker zerstörende Enzyme in der Milch 534.
G. (H.), Pflanzenmargarine 534.
Possetto (G.), Weinfrage 534.
Rosenstiehl (A.), Einfluß der Sterilisations- und Gärungstemp. des Mostes auf die Blume der Weine 534.
Mezger (O.) u. Fuchs (K.), Einw. v. Konservierungsmitteln auf Hackfleisch 535.
Lendrich (K.) u. Murdfield (R.), Kaffeinfreier Kaffee 535.
Dafert (F. W.), Kornauth (K.) u. Köck (G.), Verkehr mit Hefe 535.

Pharmazeutische Chemie.

Hanausek (E.), Pharmakognosie 536.
Gentsch (C.), Analyse des Paralysols 536.

Digitized by Google

Zernik (F.), Analyse des Paralysols 536. — Lipotin 536. — Kephaldol 536.
Piorkowski, Jodglidine 537.
Kromer (N.), Ersatzmittel für Extractum Belladonnae 537.

Mineralogische und geologische Chemie.

Cesàro (G.), Gediegenes Tellur aus den Minen von Balia 537.
Walker (T. L.), Tungstit und Meymacit 537.
Barbier (Ph.), Glimmer der Paragonitgruppe 538. — Chlorophyllit des Vizésy 538.
Lacroix (A.), Mineral in den turmalinführenden Gesteinen von Madagaskar 538.
Bamberger (M.), Radioaktivität der Mineralquellen Tirols 538.
Henze (M.), Gehalt des Meeres an gel. organ. Kohlenstoffverbb. 539.

Analytische Chemie.

Philosophoff (P.), App. zur Best. der D. von Portlandzement 539.
Roloff (M.), Analyse der Mineralquellen 540.
Vaubel (W.), Analyse der Mineralquellen 540.
Acree (S. F.) u. Slagle (E. A.), Theorie der Indicatoren und Rkk. der Phthaleine 540.
Walton jr. (J. H.) u. Scholz (H. A.), Zers. von Mineralien etc. mittels Natriumperoxyd und Metallsulfiden 541.
Wörner (E.), Best. der Phosphorsäure 541.
Gooch (F. A.) und Eddy (E. A.), Trennung des Mg von den Alkalien durch alkohol. Ammoniumcarbonat 541.
Lang (W. R.) u. Woodhouse (J. O.), Volumetr. Best. des Ag 541.
Ogier (L) u. Kohn-Abrest (E.), Nachweis kleiner Mengen CO in der Luft 542. 543.
Bougault (J.), Best. einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure 543.
Rusting (N.), Best. der Verseifungszahl 544.
Rabe (F.), Haltbare alkoholische Kalilauge 544.
Schwarz (F.), Best. des Aschengehaltes und die Leysche Rk. bei der Honigunters. 544.
Neumann (M. P.) u. Salecker (P.), Best. des Trockenklebers im Weizenmehl 544.
Höft (H.), Unterscheidung des Labgerinnsels vom Sauermilchgerinnsel 544.
Zuntz (N.), u. Plesch (J.), Best. der zirkulierenden Blutmenge beim lebenden Tiere 545.
Perrier (G.) und Fouchet (A.), Best. der Stärke in Wurstwaren 545.
Dubovitz (H.), Acidifikation und Dest. von Fettsäuren; Destillatolein 545.
Johnson (W. A.), Wertbest. von Diastasepräparaten 546.
Ling (A. R.) und Mc Laren (G.), Gebrauch von Kupfer- oder Messingbechern bei der Best. des Extraktes in Malzen 546.
Dowzard (E.), Bergamottöl 546.
Herzog (A.), Unterscheidung von Baumwolle und Leinen 546.

Technische Chemie.

Vieth (P.), Leistungen von Kraftzentrifugen 547.
Burchartz (H.), Einfluß des Lagerns angemachten Zementmörtels auf dessen Erhärtungsfähigkeit 547.
Heyn (E.) u. Bauer (O.), Blechsorten, die sich beim Verzinken verschieden verhalten 547.
Lebedew (S.), Melassebildung 548.
Effront (J.), Nutzbarmachung des N der Destillationsrückstände 548.
Jakob (G.), Paraffin als Imprägnierungsmittel für Brauereizwecke 548.
Hoffmann (W.), Ausbeuteverhältnisse bei der Schnellessigfabrikation 548.
Glassner (F.) und Suida (W.), Entfärbung von gefärbten Fll. durch verschiedene Kohlen 549.
Tschugajew (L.), Theorie der Beizenfarbstoffe 549.
Kertesz (A.), Wirkung der verschiedenen Beizen und Farbstoffe auf die Wollfaser 549.
Loock, Patinabildung 550.

Patente.

Erban (F.), In hartem W. klar lösl. Alizarinpräparate 550*.
Laessig (L.), Krystallisation in Bewegung 550*.
Dill (L.), Ammoniakabtreibeapp. 551*.
Stolle & Kopke, Herstellung löslicher Stärke 551*.
Lederer (L.), Acetylierte Nitrocellulosen 551*.
Schroeter (G.) und Sondag (W.), Amyläther und Äther mit höherem Kohlenstoffgehalt aus den entsprechenden Alkoholen 551*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, 3-Oxy(1)thionaphthen 552*. — Dioxythionaphthencarbonsäure 552*.
Pictet (A.), Acetylnitrat oder Acetylnitrat enthaltende Gemische 552*.
Traube (W.), Basische Verbb. aus Methyläthylketon 553*.
Siemens & Halske, Kohlenstofffreie Metallglühfäden 553*. — Wolframglühfäden 554*. — Härten von weichem Tantalmetall 559*.
Lux (J.), Glühkörper aus Wolframmetall 553*.
Kalle & Co., Blaue Wollfarbstoffe 554*.
Vereinigte chemische Werke, Gebleichte Seife 554*.
Payne (E. E. M.), Staynes (W. H.), Smith (J. H.) und Sturges (W. H.), Gerben mit einem Extrakt aus Torf 554*.
Chemische Fabrik von Heyden, Verspiegelungsverfahren 554*.
Voigt (P. St. T.), Plastische M. aus Casein 555*.
Kužel (H.), Körper aus den Elementen Cr, Mn, Mo etc. unter Verwendung in kolloidalem Zustand 555*.
Fränkel (M.) & Runge, Kautschukmilchähnliche, filtrierbare Fll. aus Altgummi oder Gummiabfällen 555*.
Steinitzer (F.), Als Füllmittel für Kautschuk geeigneter fester Körper und in der Hitze nicht gelatinierendes Öls aus chinesischem Holzöl 556*.

Digitized by Google

Blackmore (W.) u. Howard (A.), Metalle aus pyritischen Erzen 556*.
Meurer (O.), Metallsulfate aus eisenmonosulfidhaltigen Sulfiden 556*.
Hybinette (N. V.), Getrennte Gewinnung von Cu und Ni 557*.
Borchers (W.) und Warlimont (F.), Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze etc. 557*.
de Bechi (G.) und Rücker (R. W.), Verarbeitung gemischter sulfidreicher Zinkerze mit Ferrisulfat unter Oxydation des entstehenden Ferrosulfats und unter Nutzbarmachung der beim Calcinieren von Zinksulfat erzeugten sauren Gase für den Arbeitsgang 557*.
Delplace (G.), Entfernung des F aus fluorhaltigen Mineralien 558*.
Günther (E.) u. Franke (R.), Verarbeitung von Kupfernickelstein, bezw. Nickelkonzentrationsstein 558*.
Nodon (A.), Wiedergewinnung von Sn aus Abfällen von Bleizinnlegierungen u. dergl. 558*.
Schatz (E.), Gasuntersuchungsapp. 558*.
Barth (A.), Cyanalkalidoppelsalzelektrolyte 559*.
Eichholz (W.), Konzentrieren und Trocknen von Fll., besonders von Milch, Blut, Blutserum etc. 559*.
Claeßen (C.), Wiedergewinnung der Nitriersäure bei der Herst. von Schießbaumwolle etc. 559*.
Helmbach (A.), Feuerfeste Körper aus geglühtem Quarz und Wasserglas 560*.
Geiger (A.), Verkochung von Lgg. auf Krystall unter Luftleere 560*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von l. Stärke mittels SS. 560*.

Namenregister.

Abegg, R. 485.
Aeree, S. F. 540.
Arrhenius, S. 529.
Bamberger, M. 538.
Barbier, Ph. 538.
Barth, A. 559.
Bauer, O. 547.
de Bechi, G. 557.
Beck, P. N. 473.
Beketow, N. 471.
Bellucci, I. 487.
Bendrik, A. 515.
Biberfeld, J. 525.
Biltz, H. 526.
Biron, E. 478.
Blackmore, W. 556.
Borchers, W. 557.
Borodowski, W. 488
Bougault, J. 543.
Brandel, I. W. 527.
Bredig, G. 479.
Bülow, C. 518.
Buglia, G. 528.
Burcharts, H. 547.
Buxton, B. H. 473.
Carteret, G. 469.
Carteret, M. 469.
Ceâro, G. 537.
de Cesaris, P. 487.
Chemische Fabrik von Heyden 554.
Claessen, C. 559.
Clarke, L. 511.
Coppadoro, A. 490.
Cousin, H. 508.
Dafert, F. W. 535.
Delplace, G. 558.
Diels, O. 498.
Dill, L. 551.
Donau, J. 475.
Dowzard, E. 546.
Duane, W. 475.
Dubovitz, H. 545.
Dulk, E. 522.
Dunstan, A. E. 522.
Duval, H. 511.
Eddy, E. A. 541.
Effront, J. 548.
Eichholz, W. 559.
Eisner, F. 490.
Erban, F. 550.
Ercolini, G. 482.
Falck, E. 498.
Famulener, L. W. 529.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 560.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 552.
Fenton, H. J. H. 497.
Fettick, O. 533.
Fiers, H. E. 497.
Fischer, H. 532.
Fischer, O. 525.
Flaecher 525.
Forster, M. O. 497.
Fouchet, A. 545.
Fränkel, M. & Runge 555.
Franke, R. 558.
Friedlaender, P. 514. 515. 517.
Friedrich, K. 489.
Fuchs, K. 535.
G., H. 534.
Gaucher, L. 470.
Geiger, A. 560.
Gentsch, C. 536.
Giran, H. 485.
Glassner, F. 549.
Goldschmiedt, G. 504.
Gooch, F. A. 541.
Gorsky, A. 500.
Günther, E. 558.
Guerbet, M. 507.
Gutt, J. 500.
v. Hardt-Stremayr, E. 527.
Hahn, O. 487.
Hanausek, E. 536.
Hekma, E. 528.
Helmbach, A. 560.
Hemmeter, J. C. 530.
Henrichsen, S. 482.
Henze, M. 539.
Hérissey, H. 508.
Herzog, A. 546.
Herzog, R. O. 529.
Heyn, E. 547.
Höber, R. 530.
Hoffmann, W. 548.
Höft, H. 544.
Horrmann, P. 526.
Howard, A. 556.
Hughes, A. L. 474.
Hybinette, N. V. 557.
Ipatjew, W. 480.
Isküll, W. 493.
Jackson, C. L. 511.
Jacoby, E. 498.
Jakob, G. 548.
Japelli, G. 529.
Johnson, W. A. 546.
Joshua, W. Ph. 497.
Jost, F. 484.
Kablukow, I. 486.
Kalle & Co. 554.
Kasarnowski, H. 529.
Kempner, F. 530.
Kertess, A. 549.
Klaber, J. 516.
Köck, G. 535.
Kohl, M. 469.
Kohn-Abrest, E. 542. 543.
Konstantinow, N. 492.
Kornauth, K. 535.
Kromer, N. 537.
Krzemieniewska, H. 532.
Kurilow, W. 487.
Kurnakow, N. 492.
Kužel, H. 555.
Laborde, J. 527.
Lacroix, A. 538.
Laessig, L. 550.
Landau, St. 476.
Lang, W. R. 541.
Léauté, A. 473.
Lebedew, S. 548.
Lederer, L. 551.
Lehmann, E. 521.
Lendrich, K. 535.
Leroux, A. 489.
Levi, M. G. 482.
Lindner, B. 505.
Ling, A. R. 546.
Loeb, J. 530.
Loock 550.
Lux, J. 553.
Mc Laren, G. 546.
Mc Lennan, J. C. 475. 485.
Mc Millan, A. 508.
Madsen, Th. 529.
Mech 508.
Mendel, L. B. 530.
Meurer, O. 556.
Merger, O. 535.
Michaelis, A. 519.
Migliorini, E. 482.
Milrath, H. 504. 505.
Miškovský, O. 532.
Moulin, M. 474.
Murdfield, R. 535.
Nathan, F. L. 496.
Neuberg, C. 485. 529.
Neumann, M. P. 544.

Digitized by Google

Nodon, A. 558.
Ogier, I. 542. 543.
Owen, G. 474.
Palladin, W. 532.
Pander, R. 520.
Patterson, Th. St. 508.
Payne, E. E. M. 554.
Pekelharing, C. A. 528.
Perkin, W. H., jun. 509.
Perkins, P. B. 489.
Perrier, G. 545.
Pheophilaktowa, A. 528.
Philosophoff, P. 539.
Pictet, A. 552.
Piorkowski 537.
Pissarshewski, L. 471.
Plahl, W. 470.
Plesch, J. 545.
Podkopajew, N. 498.
Polimanti, O. 531.
Pope, W. J. 509.
Porter, A. W. 472.
Possetto, G. 534.
Quade, F. 531.
Rabe, F. 544.
Raneken, D. 530.
Rahe, A. H. 478.
Reboul, G. 473.
Redgrove, H. St. 476.
Reidemeister, W. 532.
Rewald, B. 485.
Richarz, F. 476.
Richet, Ch. 533.
Rintoul, W. 496.
Robertson, Ph. W. 503.
Rochussen, F. 509.
Römer, F. 525.
Roloff, M. 540.
Rosenstiehl, A. 534.
Rücker, R. W. 557.
Ruff, O. 490.
Rusting, N. 544.
Sabbatani, L. 532.
Sackur, O. 472.
Saga, C. E. 533.
Salecker, P. 544.
Sartory, A. 469.
Schatz, E. 558.
Schaub, F. 518.
Schlesinger, N. 499.
Schmidt, H. 507.
Scholz, H. A. 541.
Schröder, J. 479.
Schroeter, G. 495. 551.
Schrötter, H. 495.
Schuloff, R. 517.
Schwarz, F. 544.
Self, P. A. W. 496.
Shukow, I. 484. 486.
Sidgwick, N. V. 488.
Siegfeld, M. 534.
Siemens & Halske 553. 554. 559.
Simon, L. J. 524.
Simonsen, J. L. 523.
Skita, A. 494.
Skraup, Z. H. 527.
Slagle, E. A. 540.
Smith, J. H. 554.
Sondag, W. 495. 551.
Ssamojlow, A. 528.
Stadnikow, G. 498. 502. 528.
Staněk, V. 532.
Staynes, W. H. 554.
Steinitzer, F. 556.
Stewart, A. W. 497.
Stolle & Kopke 551.
Stolz, F. 525.
Sturges, W. H. 554.
Suida, W. 549.
von Szathmáry de Szachmár, L. 510.
Thiel, A. 470.
Tigerstedt, R. 530.
Tizard, H. Th. 488.
Tolmacz 469.
Traube, W. 553.
Troeger, J. 505.
Tschernaja, N. 484.
Tschitschibabin, A. E. 510.
Tschugajew, L. 549.
Tschumanow, S. 487.
Vandevelde, A. J. J. 534.
Van Leersum, E. C. 531.
Vaubel, W. 540.
Vereinigte Chemische Werke 554.
Vieth, P. 547.
Voigt, P. St. T. 555.
Walker, T. L. 537.
Walton jr., J. H. 541.
Warlimont, F. 557.
Wegscheider, R. 495.
Weinland, E. 531.
Weiss, P. 473.
Weitzenböck, R. 495.
Wilke, E. 479.
Witt, R. 495.
Wörner, E. 541.
Wolshina, W. 486.
Woodhouse, J. O. 541.
Young, G. 522.
Zelinsky, N. 498. 499. 500.
Zernik, F. 536.
Zuntz, N. 545.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Ueberschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

30. Juli 1908.

10b. W. 28598. **Glühstoff**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Kohlenpulver, Kartoffelmehl, Sauerstoff abgebenden Stoffen und Wasser. Julius Wertheim, Frankfurt a. M. 21/10. 1907.

12i. C. 15196. **Wasserstoffsuperoxyd**, Verfahren zur Herstellung von reinem — oder dessen Lösungen durch Destillation. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 18/12. 1907.

12o. B. 46200. **Naphthalin**, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus — und Formaldehyd. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/4. 1907.

21b. E. 11846. **Sammler**, Verfahren zur Herstellung von Metallplättchen für die Beimischung zu Elektrodenmassen elektrischer —; Zus. z. Pat. 196887. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 7/7. 1906.

21h. D. 18509. **Ofen**, Mittels kleinstückiger Widerstandsmasse elektrisch beheizter — zum Schmelzen und Sieden, insbesondere für Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen. Adalbert Deckert, München. 22/5. 1907.

22a. C. 15986. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung direktfärbender —. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 22/8. 1907.

22h. C. 16633. **Gummiharzlösungen**, Verfahren zur Herstellung dunkler und stark aromatischer — und Balsame. Chemische Fabrik Reisholz G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf. 27/8. 1908.

22h. F. 22850. **Celluloseacetatlösungen**, Verfahren zur Herstellung von —. Emil Fischer, Schöneberg b. Berlin. 17/1. 1907.

22i. St. 11846. **Gummiarten**, Verfahren zum Löslichmachen unlöslicher —, Algen, Flechten u. dgl.; Zus. z. Anm. St. 10884. Stolle & Kopke, Ramburg i. Böhm. 4/2. 1907.

26d. O. 5865. **Teer**, Verfahren zur Abscheidung des — aus heißen Destillationsgasen mit Teer;

Klasse:

Zus. z. Anm. O. 5415. Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Dahlhausen a. d. Ruhr. 27/12. 1907.

40a. B. 47188. **Erze**, Verfahren zum Entschwefeln und Zusammensintern von metallhaltigem, pulverigem Gut, insbesondere von — durch Verblasen. Fred. Bennitt, Joliet, V. St. A. 29/7. 1907.

78c. C. 16885. **Dinitroglycerin**, Verfahren zur Abscheidung des aus Glycerin und Salpetersäure erhaltenen —. Castrover Sicherheitssprengstoff-Akt.-Ges., Dortmund. 28/1. 1908.

3. August 1908.

12g. D. 18572. **Gasentwickler**. Carl Diedericks, Hamburg. 5/6. 1907.

12h. V. 45899. **Lichtbögen**, Verfahren zur Erzeugung elektrischer — in einem Magnetfeld. Kristian Birkeland, Christiania. 29/1. 1907.

12k. K. 37259. **Schwefelsaures Ammoniak**. Sättigungsapparat für die Herstellung von —. Heinrich Koppers, Essen-Ruhr. 2/4. 1908.

12i. B. 44715 u. B. 47898. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Herstellung von freier — und neutralem Natriumsulfat aus Natriumbisulfat. Frédéric Benker, Clichy, Frankr. 26/11. 1906. 13/8. 1907.

12i. N. 9437. **Steinsalz**, Verfahren zum Reinigen von —. New Salt Syndicate Limited, London. 21/11. 1907.

12o. B. 47169. **Glycerintrialkyläther**, Verfahren zur Darstellung von —, deren Alkylgruppen sämtlich oder zum Teil von einander verschieden sind. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 26/7. 1907.

12o. K. 36142. **o-Nitrobenzonitril und o-Nitrobenzamid**, Verfahren zur Darstellung von — aus o-Nitrobenzaldoxim. Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 12/11. 1907.

12p. K. 35896. **Tannin**, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aus — und chlorierten, sowie

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 6. 12. August.

Apparate.

Tolmacz, *Hahnpipette.* Sowohl bei Voll- wie bei Meßpipetten ist an Stelle der obersten Marke ein Hahn angebracht, welcher gestattet, den Bauch der Pipette sowohl mit dem Saugrohr wie mit der Außenluft in Verbindung zu setzen oder ganz abzuschließen. Durch Drehung des Hahns wird die selbsttätige Einstellung der Marke bewirkt. — Zu beziehen von Dr. R. MUENCKE, Berlin NW. 6, Luisenstr. 58. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 267—68. 1/6.) BLOCH.

Max Kohl, *Laboratoriums-Spülbecken.* Ein mit Vertiefung für hohe Gegenstände und mit Überlaufrohr u. Fangsieb im Hauptabflußrohr ausgestattetes Spülbecken. Für M. KOHL, Chemnitz, geschützt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 268. 1/6.) BLOCH.

A. Sartory, *Heiz- und Trockenblech.* Der App. ist vom Vf. für einen doppelten Zweck konstruiert worden: 1. um *mikrobiologische*, in einem Farbbade liegende Präparate rasch und bequem erhitzen, und 2. diese Präparate bei verschiedenen, im gegebenen Falle geeignet erscheinenden Tempp. trocknen zu können. Der App., welcher im Original durch 3 Abbildungen erläutert u. dort mit allen Maßen genau beschrieben ist, besteht im wesentlichen aus 2 Messingblechen, die in der Längsrichtung je einen, genau übereinander befindlichen, 20 cm langen, 2 cm breiten Ausschnitt besitzen. Das untere Blech ist unbeweglich, das obere läßt sich dagegen an 4 Messingstäben nach oben und unten bewegen. Die Messingstäbe sind 22 cm lang und in cm graduiert. Als Heizquelle dient ein kleiner Reihenbrenner, der nach links oder rechts unter dem unteren Blech verschiebbar ist. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 312—15. Juni. Paris. École de Pharm.) DÜSTERBEHN.

M. und G. Carteret, *Beitrag zur Kenntnis eines praktischen Apparates zur gründlichen Desinfektion.* Vff. haben einen etwa 2,5 cbm fassenden Behälter konstruiert, dessen 6 Wände aus unverbrennlicher und für Hitze undurchlässiger Leinwand bestanden. In diesem Behälter befand sich eine zu desinfizierende Matratze. Der Behälter wurde zunächst 1 Stde. lang von innen (auf etwa 75°) und sodann 1 Stde. lang von außen erhitzt. Während der zweiten Erhitzungsperiode wurden einmal 100 g Trioxymethylen in diesem Behälter depolymerisiert, ein anderes Mal 300 ccm 40%ig. Formollsg. mit Hilfe von 2 l Wasserdampf eingeführt. Es ergab sich, daß die Temp. im Inneren der Matratze sehr regelmäßig ansteigt und ihr Maximum erreicht, wenn das Gleichgewicht zwischen der Temp. des Raumes und derjenigen der Matratze hergestellt ist. In der ersten Versuchsreihe (Trioxymethylen) erhält sich die Temperatur im Inneren der Matratze nach dem Erlöschen der Heizquelle nicht auf ihrem Maximum, während in der zweiten Versuchsreihe (Wasserdampf u. Formollsg.) die Matratze nicht nur ihr Temperaturmaximum viel rascher erreicht, als bei der Depolymerisierung des Trioxymethylens, sondern auch diese

Digitized by Google

Temp. noch mindestens $^1/_2$ Stde. lang nach dem Erlöschen der Heizquelle beibehält. In dem Trioxymethylenverf. wurde der Bacillus subtilis nicht in allen Fällen sterilisiert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 307—12. Juni. Paris.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Plahl, *Eine Vorrichtung zum schnellen und bequemen Abfüllen von Nährlösungen in Reagensröhren.* Der App. besteht aus einem Stativ mit 2 Haltern, von denen der untere das Reagensröhrchen in senkrechter Lage hält, während der obere einen Trichter mit Hahn trägt; die Auslaufspitze des Trichters (2 mm Öffnung; die Bohrung des Hahnes soll 1 cm lichte Weite haben) befindet sich über der Mitte des Reagensröhrchens. Annähernd ist auch die Menge der Nährstofflsg., die durch die Trichteröffnung in einem gewissen Zeitraume geht, zu bestimmen. Vgl. auch GÜNTHER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **2**. 917; C. **1900**. I. 385. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 738—39. 15/6. Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel, Deutsche Univ., Vorstand: Prof. Dr. FERD. HUEPPE.) RÜHLE.

Louis Gaucher, *Vorratsflasche für aseptische Flüssigkeiten.* Zum Aufbewahren und zur raschen Entnahme von aseptischen Fl. bedient sich Vf. eines ganz aus Glas bestehenden Kolbens (Fig. 11), welcher bei *A* und *C* Watteverschlüsse zur Filtration der Luft trägt. Statt des zerbrechlichen Kolbens kann man auch eine zweihalsige WOULFsche Flasche nehmen, in deren Hals die Röhren durch Gummistopfen fest eingesetzt sind, u. bei welchem die lange Spitze *B* mittels eines durch einen Quetschhahn verschließbaren Kautschukschlauches angesetzt ist. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 212—14. 15/6. Montpellier. Höhere Pharmazie-Schule.) DITTRICH.

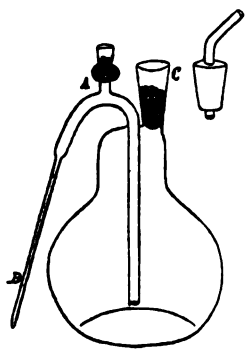


Fig. 11.

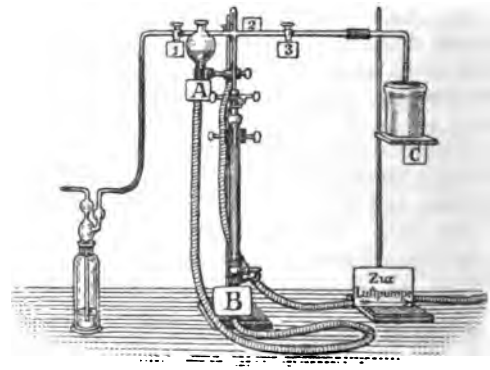


Fig. 12.

A. Thiel, *Eine einfache Vorrichtung zur Füllung von Glasröhren mit flüssiger Kohlensäure.* Zur *Demonstration der kritischen Erscheinungen* zieht der Vf. fl. CO_2, deren kritische Temp. (30,9°) eine kaum blutwarme Heizfl. verlangt, den in der Regel empfohlenen Substanzen, fl. SO_2 oder Ä., vor. Zum Einfüllen in die Glasröhren kondensiert er CO_2 erst in fester Form und sublimiert dieses in die Röhren über (Sublimationstemp. unter Normaldruck —79°). Die in Fig. 12 angegebene Vorrichtung gestattet das Füllen der Röhren, wobei die Füllung genau dosiert und nötigenfalls durch Wägung kontrolliert werden kann. — Das Kondensationsgefäß aus gewöhnlichem Biegerohr (Röhren von 6—8 mm äußerem Durchmesser, Wandstärke etwa 1 mm) ist an einem Ende gut zugeschmolzen, am anderen zu einer starkwandigen Capillare ausgezogen und rechtwinklig umgebogen. Es wird

Digitized by Google

in einem Kältebade *C* aus Ä. und fester CO_2 (Bad in Watte verpackt) auf —79° abgekühlt. Der Hauptteil des App., das Kompressionsrohr *B*, ein Glasrohr von 35 cm Länge und 17 cm lichter Weite, steht unten durch einen Gummistopfen in Verbindung mit dem Niveaugefäß *A*, durch den oberen mit einem Hahnrohr, das zum Abschluß des Kompressionsrohres dient und sich oben in drei Zweige teilt. Der Zweig mit Hahn *1* führt zum CO_2-App., der zweite zu einer Wasserstrahlpumpe, der dritte zum Kondensationsgefäß. — Zur Füllung wird *B* bis über den Hahn mit Hg gefüllt, und der Hahn dann geschlossen. Bei geöffneten Hähnen *1* und *2* wird alle Luft der Waschflasche u. der Leitung durch die einem KIPPschen App. entnommene, sorgfältig getrocknete (2 Waschflaschen mit kons. H_2SO_4), ganz luftfreie CO_2 verdrängt. Dann wird *1* geschlossen, Röhren und Kondensationsgefäß evakuiert, *2* geschlossen, durch Öffnen von *1* mit CO_2 gefüllt u. dies einige Male wiederholt, um aus dem Kondensationsgefäß alle Luft zu entfernen. Zur Kondensation bleibt *2* dauernd geschlossen, *B* wird durch Senken von *A* u. Öffnen seines Hahnes, sowie von Hahn *1* mit CO_2 von Atmosphärendruck gefüllt, *1* geschlossen und durch Heben von *A* das Gas nach *C* gedrückt, wo es sich kondensiert. Läßt man dabei das Hg im Nebenrohr unter einem bestimmten Überdruck bis zu einer im Hahnrohr oben anzubringenden Marke steigen, so kann man durch Ausmessen mit Luft, durch Berücksichtigung des Überdruckes und der Temp. die jedesmal kondensierte Menge CO_2 leicht feststellen. Dann wird Hahn *3* geschlossen, *B* von neuem mit CO_2 gefüllt etc., bis das gewünschte Quantum CO_2 in *C* kondensiert ist. Löst man das Kondensationsgefäß, so kann man die Gewichtszunahme durch Wägung kontrollieren. Das Kältebad muß während der Kondensation öfters umgerührt werden, um das an der Wandung des Kondensationsgefäßes sich verflüchtigende CO_2 durch festes zu ersetzen. Mit diesem App. läßt sich die Füllung eines 15 cm langen Rohres von oben angegebenen Dimensionen bis etwa zur Hälfte durch 10, bezw. 15 Kondensationen in weniger als einer halben Stunde bewirken. Nach beendigter Füllung wird die Capillare, während das Rohr noch im Kältebad ist, abgeschmolzen und aus ihren zusammenfallenden äußeren Teilen eine Öse zum Aufhängen gedreht.

Mit diesen Röhren lassen sich auch interessante Eigenschaften des fl. CO_2 zeigen, ferner das Schmelzen von CO_2 unter Druck. Dazu bringt man fl. CO_2 in einer Mischung von A. und CO_2-Schnee zum Gefrieren und läßt das Schmelzen (—56,7°) in freier Luft eintreten. Reifbildung und Undurchsichtigwerden bleiben aus, da das aus der Luft kondensierte W. sich im benetzenden A. löst. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 240—43. 15/5. Chem. Inst. d. Univ. Münster.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. **Pissarshewski**, *Über die Atomhypothese und die energetische Weltanschauung.* Vf. entwickelt allgemeine Betrachtungen, die das Ziel verfolgen, die bestehenden Gegensätze zwischen der atomistischen u. der energetischen Weltanschauung durch die Annahme einer atomistischen Struktur der Energie auszugleichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 444—51. 30/6. [4/1.] Dorpat. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

N. **Bekstow**, *Über die Energie der Elemente.* Spekulative Betrachtungen, deren Wesen in der Annahme besteht, daß die Energievorräte der Elemente nur einen geringen Überrest der in der Urmaterie vorhandenen chemischen Energie darstellen, deren Hauptteil zur B. jener Elemente verwendet wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 451—57. 30/6. [4/1.] Petersburg.) v. ZAWIDZKI.

Digitized by Google

O. Sackur, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Nichtelektrolyten.* Nach den Verss. von MORSE, FRAZER und ihren Mitarbeitern ist der osmotische Druck von *Rohrzucker*lösungen bei 20° nach den VAN'T HOFFschen Gesetzen gleich dem entsprechenden Gasdruck, wenn man als Konzentration die Anzahl Mole des gel. Stoffes im Volumen des Lösungsmittels definiert (Amer. Chem. Journ. **38**. 175; C. **1907**. II. 1237 und frühere Arbeiten). Bei 0 und 5° gelten diese Gesetze jedoch nicht. Rechnet man dagegen die Konzentration als die Anzahl Mole im Volumen der Lösung, so gilt für alle Versuchsreihen von MORSE und FRAZER an Rohrzucker u. Glucose eine Gleichung $p(v-b) = RT$. b ist nach VAN DER WAALS ein Maß für das Molekularvolumen, u. zwar, wie eine kinetische Betrachtung zeigt, nur der Molekeln des gel. Stoffes, nicht aber der Lösungsmittelmolekeln. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Gase ist b von der Temp. stark abhängig, für *Rohrzucker* sinkt es von 0—20° von 0,31 (in Literatmosphären) bis 0,20, für *Glucose* von 0,16 bis 0,093. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die Hydratation der gel. Molekeln mit steigender Temp. abnimmt, da die Wasserbindung exotherm erfolgt. Dieselbe einfache Gleichung gilt für alle bisher untersuchten Lagg. von Nichtelektrolyten in W., wenn man deren osmotischen Druck bei 0° aus den Gefrierpunkten der Lagg. berechnet. Zu dieser Berechnung konnten nur diejenigen Verss. benutzt werden, bei denen die Konzentrationen als Volumenkonzentrationen angegeben waren, nämlich die Gefrierverss. von ABEGG (Ztschr. f. physik. Ch. **15**. 209; C. **95**. I. 5) und von JONES und GETMAN (Amer. Chem. Journ. **32**. 308; C. **1904**. II. 1445). Die einfache VAN DER WAALSsche Gleichung: $p(v-b) = RT$ gilt bis zu recht hohen Konzentrationen, nämlich bis zu 10-fach normalen Lagg. Bei den verschiedenen gel. Stoffen wächst b mit dem Mol.-Gew.

Ebenso konnte die Gleichung nach den Gefrierverss. von ABEGG in Lag. von Eisessig, nicht aber in Bzl. bestätigt werden.

Wenn an Stelle der VAN'T HOFFschen Gesetze die korrigierte Zustandsgleichung zu setzen ist, so ändern auch das Massenwirkungsgesetz, das HENRYsche Gesetz u. der Verteilungssatz ihre Form. Für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln gilt dann die Gleichung: $\frac{v_1 - b_1}{v_2 - b_2} = k$. Diese Gleichung gibt die Verteilung von *Brom* und *Jod* zwischen W. und organischen Lösungsmitteln nach den Verss. von JAKOWKIN ausgezeichnet wieder (Ztschr. f. physik. Ch. **18**. 585; C. **96**. I. 353). Dagegen liegen die Abweichungen, die die starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz zeigen, in entgegengesetzter Richtung, als man nach der obigen Zustandsgleichung erwarten sollte. Offenbar wirken zwischen den Ionen Anziehungskräfte, die bei nicht geladenen Molekeln von Nichtelektrolyten zu vernachlässigen sind. (86. Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für Vaterl. Kultur. Naturwissenschaftl. Sektion 1—14. [24/6.*] Sep. v. Vf.) SACKUR.

Alfred W. Porter, *Über den osmotischen Druck von kompressiblen Lösungen beliebiger Konzentration. II. Teil. Die Fälle, wo sowohl Lösungsmittel als auch gelöster Stoff flüchtig sind.* Die früher (Proc. Royal Soc. London Serie A, **79**. 519; C. **1907**. II. 1373) für den Fall, daß der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, abgeleiteten Beziehungen gelten auch für den allgemeineren Fall, wo Lösungsmittel und gelöster Stoff flüchtig sind. Das wird in ähnlicher Weise wie im ersten Theil mit Hilfe einer Reihe von Kreisprozessen bewiesen. Wenn der hydrostatische Druck der Lag. gerade nur dem der Dämpfe von Lösungsmittel und gelöstem Stoff entspricht, so gelten genau dieselben Gleichungen für die Abhängigkeit des osmotischen Drucks vom hydrostatischen Druck wie sie im ersten Teil der Arbeit abgeleitet wurden. — In einem „Anhang" wird die in der ersten Arbeit für die Änderung des Dampfdruckes einer Fl. mit dem hydrostatischen Druck, dem diese Fl. ausgesetzt wird,

Digitized by Google

aufgestellte Formel auf zwei spezielle Fälle angewendet. 1. Auf den Unterschied des Dampfdruckes für eine flache und für eine gekrümmte Oberfläche und 2. auf die Änderung des Dampfdruckes durch eine elektrische Ladung. In beiden Fällen ergeben sich aus der Formel des Vf. durch Vereinfachung die für diese Fälle bekannten und gebräuchlichen Gleichungen. (Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 457—65. 10/6. [20/2.*].) BRILL.

B. H. Buxton und **Alfred H. Rahe**, *Einfluß der Temperatur auf die Ausflockung von Kolloiden.* Zur Ausflockung negativer organischer Kolloide bedarf es um so mehr Farbstoff, je höher die Temperatur ist. Der progressive Mehrbedarf an Farbstoff bei Temperaturerhöhung ist bei reversiblen Kolloiden viel größer als bei irreversiblen; bei anorganischen Kolloiden fehlt er. — Die Menge an basischem Hydroxyd, die nötig ist zur Ausflockung negativer organischer Kolloide, ist von der Temperatur unabhängig. Mastix bildet anscheinend eine Ausnahme. Bei Erhöhung der Temp. kann der für eine niedrigere Temp. geltende Ausflockungstypus gänzlich in den für eine höhere Temp. geltenden übergeführt werden. Erniedrigung der Temp. ändert den Ausflockungstypus nicht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 479—501. Juni. New-York. Depart. of Experim. Pathol. LOOMIS Lab. CORNELL Med. College.) RONA.

G. Reboul, *Anwendungen der kinetischen Theorie der Metalle.* Man nimmt in den Metallen freie negative Elektronen u. positive Atomionen an. Die freien Elektronen müssen nun eine gewisse Tendenz besitzen, aus dem Metall aus- u. in das umgebende Gas einzutreten. Dadurch entsteht an der Grenzfläche Metall/Gas eine elektrische Doppelschicht u. eine Potentialdifferenz, gerade so wie nach der NERNSTschen Theorie für die Grenzfläche Metall/Lösung. Es herrscht Gleichgewicht, wenn das Austrittsbestreben der Elektronen durch die elektrischen Kräfte kompensiert wird. Jede Veränderung des Gleichgewichtes, z. B. durch Temperaturänderung, muß die Doppelschicht beeinflussen und kann zur Abgabe von Elektronen führen. Auf diese Weise kommt man zu einer einfachen Erklärung der elektrocapillaren Erscheinungen, der Thermoelektrizität und der Elektronenstrahlung stark erhitzter Körper. (Le Radium **5**. 129—36. Mai. [5/5.] Lab. von LIPPMANN, Faculté des Sciences, Paris.) SACKUR.

André Léauté, *Über den Selbstinduktionsfunken.* Vf. hat die Verss. von HEMSALECH (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 741; C. **1907**. II. 878) wiederholt und schließt aus seinen Beobachtungen, daß die von HEMSALECH beschriebenen Streifen wesentlich durch das Vorhandensein von zwei parallelen Stromkreisen für den Entladungsstrom des Kondensators zu erklären seien. Der eine Stromkreis schließt die ganze Selbstinduktionsspule mit ein, während der andere sich durch Kapazitätswirkung in der Nähe des einen Endes dieser Spule bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1209—11. [9/6.*].) BRILL.

Pierre Weiss und **Paul M. Beck**, *Spezifische Wärme und Feldstärke der ferromagnetischen Substanzen* (cf. S. 6, WEISS). Für *Eisen* ist die Entmagnetisierungsenergie pro g bei 20° 16,8 cal. Bei Zimmertemp. wird seine spezifische Wärme durch den Magnetismus nur um 5% geändert; der Einfluß steigt aber mit steigender Temp. stark an. Beim *Nickel* und beim *Magnetit* ist die Wrkg. nicht ganz so groß. Man muß behufs calorimetrischer Verfolgung der magnetischen Erscheinungen genaue Messungen in der Nähe der Temp., wo der Magnetismus verloren geht, veranstalten. Für Eisen werden ältere Messungen von PIONCHON herangezogen und korrigiert. Die eigenen Messungen werden in einem Mischungscalorimeter

Digitized by Google

angestellt (Temperaturerhöhung 1—3°; Messung mit einem BECKMANNschen Thermometer). Die Substanzen werden in einem elektrischen Ofen mit Platin-Platinrhodium-Thermoelement und durch eine Hülle von Pt oder Ag geschützt erwärmt. Durch Durchbrennen eines Drähtchens, an dem die Substanzen aufgehängt sind, gelangen sie ohne Wärmeverlust aus dem Ofen in das darunter befindliche Calorimeter. Sie fallen in ein gestieltes Körbchen aus Cu-Draht, das zugleich als Rührer dient. Die Verss. mit Fe werden bis 874° ausgedehnt. Aus den Verss. zwischen 0° und t_1, sowie zwischen 0° und t_2 wird die spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2 berechnet. Die maximale spezifische Wärme des Fe (741—753°) ist 0,3136. Der vom Magnetismus herrührende Teil der spezifischen Wärme bei der Entmagnetisierungstemp. berechnet sich aus magnetischen Daten zu 0,136, aus rein thermischen zu 0,112. Beim Ni (maximale spezifische Wärme 0,1527 bei 361—376°) sind die entsprechenden Zahlen 0,025 und 0,027, beim *Magnetit* (Maximalwert 0,2746 bei 540—580°) 0,048 und 0,050. Die Tempp. der Diskontinuität fallen stets bis auf wenige Grade zusammen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 529—48. 15/6. Zürich. Physik. Lab. des Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

Gwilym Owen und **A. Ll. Hughes**, *Über das Entstehen von Molekularaggregaten bei plötzlicher Abkühlung.* In einer früheren Mitteilung war beschrieben worden, daß bei der Abkühlung von Gasen unter eine gewisse Temp. Kerne gebildet werden, die die Kondensation von Wasserdampf bei nachheriger Expansion ermöglichen (Philos. Magazine [6] **14**. 528; C. **1907**. II. 1579). Für diese Temp. wird nun der Name *„kernbildende" (nucleating) Temperatur* eingeführt. Weitere Verss. zeigten, daß diese kernbildende Temp. für ein u. dasselbe Gas um so höher liegt, je plötzlicher die Abkühlung erfolgt. Ferner wurden reines Kohlendioxyd, Äthylen, Methan und Gemische von Luft mit diesen Gasen untersucht. Äthylen gibt überhaupt keine Kernbildung, bei Kohlendioxyd ist sie besonders stark, wenn ein Teil des Gases gefroren und nachher verflüchtigt wurde. Offenbar entstehen diese Kerne direkt bei der Verdampfung fester Stoffe, während die Verdampfung der verflüssigten Gase keinen Anlaß zur Kernbildung gibt. In Gemischen ist die kernbildende Temperatur etwa die gleiche wie in den reinen Gasen, aus denen die Mischungen zusammengesetzt sind.

Die Kerne sind um so beständiger, bei je tieferer Temp. die *Gase* aufbewahrt werden; bei 185° verschwinden sie schon in weniger als 2 Minuten. Eine elektrische Ladung der Kerne konnte nicht nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] **15**. 746—61. Juni. GEORGE HOLT Physics Lab. Univ. of Liverpool.) SACKUR.

M. Moulin, *Die Ionisation der Gase durch α-Strahlen und die Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung.* Es ist bekannt, daß bei der Ionisation durch α-Strahlen der Sättigungsstrom erst bei viel höheren Spannungen erreicht wird, als theoretisch zu erwarten wäre. Zur Erklärung nehmen BRAGG und KLEEMAN eine ursprüngliche Wiedervereinigung der Ionen an, die erst durch sehr starke elektrische Felder in ihren Wrkgg. beseitigt werden kann, während LANGEVIN die Hypothese aufgestellt hat, daß die Zahl der durch die α-Strahlen erzeugten Ionen sehr groß ist, diese aber nicht gleichmäßig im Gas verteilt, sondern längs der Bahnlinien der α-Strahlen angeordnet sind. Zur Entscheidung zwischen beiden Hypothesen hat der Vf. Verss. nach einer schon früher von ihm benutzten Anordnung angestellt (Le Radium **4**. 352; C. **1907**. II. 574), und den Einfluß eines zu den α-Strahlen parallelen und senkrechten elektrischen Feldes untersucht. Im letzteren Falle ergaben sich die Stromstärken bei allen Spannungen größer als im ersteren. Dieses Resultat steht wenigstens qualitativ mit der Hypothese von LANGEVIN im Einklang, ebenso das aus den Verss. von KLEEMAN (Philos. Magazine [6] **12**. 295;

Digitized by Google

C. 1906. II. 1377) abgeleitete Ergebnis, daß die Abweichungen der Stromstärken vom Sättigungsstrom bei verschiedenen Abständen der Kondensatorplatten dem Sättigungsstrom selbst proportional sind. Auf die Einzelheiten der Beweisführung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Le Radium 5. 136—41. Mai. [4/5.] Ecole de Physique et de Chimie, Paris.) SACKUR.

William Duane, *Über die Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Radiums.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 1—13. — C. 1908. I. 1759.) BLOCH.

J. C. Mc Lennan, *Bemerkung über die Radioaktivität gewöhnlicher Metalle und über die durchdringungskräftige Strahlung aus der Erde.* Die Leitfähigkeit von Luft, die in Metallzylindern eingeschlossen ist, ist von dem Zylindermaterial abhängig. Wirkt eine und dieselbe γ-Strahlenquelle auf die Luft in den Zylindern, so erhält man Zahlen für die Leitfähigkeit, die mit dem Zylindermaterial in derselben Reihenfolge schwanken wie die ohne sichtbare Strahlenquelle gefundenen Werte. Man darf also nicht die gesamte Leitfähigkeit, die man unter normalen Bedingungen in den Zylindern erhält, einer an der Erdoberfläche vorkommenden durchdringungskräftigen Strahlung und einer durch diese an den Gefäßwänden erzeugten Sekundärstrahlung zuschreiben. In denselben Zylindern aus *Blei*, *Zink* und *Aluminium* werden Messungen an verschiedenen Stellen in und um Toronto (Ontariosee) ausgeführt. Die Zahlen schwanken für Pb zwischen 8,6—15,3 Ionen pro Sekunde und ccm, für Zn sind die Grenzen 6,0 und 13,4, für Al 6,55 und 12,5. Auf dem Eise der Torontobai beobachtet man die kleinsten Werte. Das W. des Sees wirkt wie ein Schirm gegen die aus dem Erdboden kommende durchdringungskräftige Strahlung. Die Wassertiefe macht dabei wenig aus. Die Atmosphäre kann die Quelle der Strahlung nicht sein. Der Sand und das Seewasser sind frei von radioaktiven Stoffen. Schon eine $3^1/_2$ m dicke Wasserschicht schwächt die Wrkg. eines Ra-Präparates auf $^1/_{500}$. Die auf dem Eise beobachteten kleinsten Werte der Leitfähigkeit kommen also nur der Luft im Zylinder zu; sei es nun, daß das Metall des Zylinders eine spezifische Strahlung besitzt, sei es, daß die Metalle radioaktive Verunreinigungen besitzen. Unterschiede von der beobachteten Größenordnung kann man leicht mit Zylindern erhalten, die aus verschiedenen Proben desselben Metalls gefertigt sind. Würde man die Metalle vollkommen frei von aktiven Verunreinigungen erhalten können und an Stellen messen, wo keine Ionisierung infolge durchdringungskräftiger Strahlung von seiten äußerer Quellen möglich wäre, so würde man eine sehr geringe oder gar keine Leitfähigkeit finden. (Physikal. Ztschr. 9. 440—43. 1/7. [30/3.] Toronto. Physikal. Institut der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Julius Donau, *Polarimetrische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen.* (Vgl. EMICH, DONAU, Monatshefte f. Chemie 28. 825; C. 1907. II. 1444.) Die verwendeten *Capillaren* von 0,4—0,5 mm innerem Durchmesser und 5—10 cm Länge sind aus schwarzem Glas hergestellt. Der Verschluß erfolgt mittels kleiner Deckgläschen. Zur bequemeren Handhabung sind die Röhrchen mittels kurzer Schlauchstücke in einem weiteren Schutzrohr befestigt. Als Lichtquelle wird an Stelle von gewöhnlichem Natriumlicht besser Bogenlicht angewandt. Man filtriert dieses entweder durch rotes Glas oder verwendet im Vakuum mit kons. NaCl-Lsg. getränkte und dann gut getrocknete Kohlenstäbe. Bei dem geringen Volumen der Capillaren (12—17 cmm bei 10 cm Länge) lassen sich auf diese Weise noch leicht polarimetrische Verss. mit Flüssigkeitsmengen vornehmen, die zur Ausführung einer Elementaranalyse nicht entfernt ausreichen. — Die Brauchbarkeit der Methode wird durch die mit Traubenzucker, Traubenzucker im Harn, Chininsulfat, Rohr-

Digitized by Google

zucker, Amylalkohol und Terpentinöl im Vergleich zu den mit dem gewöhnlichen 10 cm-Rohr erhaltenen Resultaten gezeigt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 333—36. 25/5. [5/3.*] Graz. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

St. Landau, *Beobachtungen über magnetische Rotationspolarisation im Ultravioletten.* Die verschiedenen Theorien geben für die magnetische Rotationspolarisation in der Nähe der Absorptionsstreifen sehr verschiedene Effekte an. Der Vf. hoffte, durch Ausdehnung des untersuchten Spektralbereiches (bis 250 $\mu\mu$) und durch Verbesserung der Beobachtungsmethode so genau zu arbeiten, um unter den vorhandenen Theorien entscheiden zu können; doch ist das nicht gelungen. Bezüglich der Versuchsanordnung Spektrograph—Halbschattenapparat—Kamera und der Messung seien Interessenten auf das Original verwiesen. Als Lichtquelle dient ein Eisenbogen mit Handregulierung, seltener eine Quecksilberlampe. Untersucht werden *Uviolglas* (436—313 $\mu\mu$), *Flußspat* (436—253 $\mu\mu$), *Wasser* (496—250 $\mu\mu$), *Alkohol* (453—256 $\mu\mu$), *Steinsalz* (644—260 $\mu\mu$). Für Flußspat genügt die einkonstantige Formel der magnetischen Rotationsdispersion von H. BECQUEREL, die bei W. und A. versagt. Eine Entscheidung zwischen der allgemeinen Formel der Elektronentheorie und der Molekularstromtheorie ist in beiden Fällen nicht möglich. Der A. (99,8%) zeigte im weiten Ultraviolett eine deutliche Absorption, die von Verunreinigungen herrühren kann. Für das Steinsalz gilt unterhalb 453 $\mu\mu$ die einfache BECQUERELsche Formel, die eine Best. von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ erlaubt. Der Vf. berechnet für Flußspat $1{,}21 \times 10^{-7}$, für Steinsalz $1{,}63 \times 10^{-7}$; für W. und A. ist $\frac{\varepsilon}{\mu}$ nicht konstant, die Abweichungen sind nicht durch Elektronen mit kleiner Eigenfrequenz zu erklären. Die Beobachtung für die Konstanten der Rotationsdispersion, welche nach der Theorie bei Annahme schwingender negativer Elektronen positiv sein sollten, ergibt zum Teil negative Werte, was auf das Vorhandensein positiver schwingender Elektronen hindeutet. Für die Messung starker Magnetfelder empfiehlt es sich, Steinsalz und eine ultraviolette Fe- oder Cd-Linie zu wählen, weil die VERDETsche Konstante alsdann etwa 7 mal so groß wird als bei der üblichen Messung mit CS_2 und Na-Licht. (Physikal. Ztschr. **9**. 417—31. 1/7. [Mai.] Göttingen. Physik. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Stanley Redgrove, *Über die Berechnung thermochemischer Konstanten. 3. Thermische Konstanten organischer Sauerstoffverbindungen* (cf. Chem. News **97**. 183; C. **1908**. I. 1915). In den organischen Verbb. kann Sauerstoff in 3 verschiedenen Bindungen vorkommen, nämlich in ätherischer, gebunden an 2 verschiedene Kohlenstoffatome, in der Hydroxylbindung und in ketonischer, gebunden an 1 C-Atom mit einer Doppelbindung. Jeder Art der Bindung entspricht ein anderer Zahlenwert, mit dem der Sauerstoff die Bildungswärme und Verbrennungswärme beeinflußt. Vf. stellt additive Formeln für die thermischen Konstanten der organischen Sauerstoffverbb. auf und findet sie an einer großen Zahl von Äthern und Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren u. Estern bestätigt. Zur Berechnung dienen die thermochemischen Messungen von THOMSEN. Einige anomale Werte, die z. B. bei Kohlenoxyd und Kohlenoxychlorid erhalten werden, werden wohl später aufgeklärt werden können. (Chem. News **97**. 253—55. 29/5. 266—68. 5/6. The Polytechnic, Regent Street, London W.) SACKUR.

F. Richarz, *Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit. I. Abhandlung.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. früherer Abhandlungen (Sitzungsber. der Phys. Ges. Berlin 24. Febr. 1893; Ann. der Physik **48**. 468 u. 708 [1893]; **67**. 704

Digitized by Google

[1899]; Marburger Sitzungsber. Juli 1904, S. 61; Juli 1905, S. 93; Nov. 1905, S. 100; 12. Dez. 1906, S. 187; Naturw. Rundschau 9. 237 [1894]; Festschrift der Philosophischen Fakultät, Greifswald 1900 bei F. W. KUNICKE; C. 1900. I. 1195).

A. Gase. Aus der bekannten aus dem mechanischen Wärmeäquivalent abgeleiteten Beziehung zwischen den beiden *spezifischen Wärmen der Gase* (c_p für konstanten Druck, c_v für konstantes Volumen) u. dem AVOGADROschen Gesetz (M = Mol.-Gew.) ergibt sich die Molekularwärme eines Gases zu:

$$M c_v = M c_p - 2{,}004. \qquad (3^*)$$

Die kinetische Gastheorie führt für ein einatomiges Gas zu der Atomwärme (A = At.-Gew.):

$$A c_v = 3{,}006, \qquad (6)$$

für ein mehratomiges Gas zu der Molekularwärme:

$$M c_v = 3{,}006\ (1 + \varepsilon). \qquad (6^*)$$

Nach BOLTZMANNs kinetischer Theorie mehratomiger Gase ist für zweiatomige Gase $\varepsilon = {}^2/_5$, also $M c_v = 5{,}01$ und $A c_v = 2{,}505$, für drei- u. mehratomige Gase $\varepsilon = 1$, also $M c_v = 6{,}012$ und $A c_v = 2{,}004$. Durch Berechnung der Molekularwärme ($M c_v$) eines Gases aus der Gasdichte und c_p läßt sich so feststellen, ob ein, zwei oder mehr Atome im Molekül enthalten sind. Für drei- u. mehratomige Gase findet sich die Theorie mangelhaft bestätigt, da sie vor allem die potentielle Energie der Kräfte zwischen den Atomen eines Moleküls nicht berücksichtigt.

B. Feste Körper. Die mittlere lebendige Kraft eines Atoms ist auf Grund der mechanischen Analogien unabhängig von Substanz u. Aggregatzustand für alle Atome bei gleicher Temp. gleich. Bei festen Körpern besteht die innere Wärmeenergie außer der lebendigen Kraft der Atome noch aus der Arbeit (W), welche das Atom bei seiner Wärmebewegung gegen die Kräfte zu leisten hat, die das Atom in seine Gleichgewichtslage beim absoluten Nullpunkt zurückzuführen suchen. Wenn der Schwerpunkt des Atoms sich nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome, und die Atome sich nahezu in Kreisbahnen bewegen, ist die Bewegungsenergie u. die Energie der Lage des Atoms konstant, u., da die letzteren nach dem CLAUSIUSschen Virialgesetz einander gleich sind, ist die innere Wärmeenergie der doppelten lebendigen Kraft äquivalent, also die Atomwärme fester Körper (C_v spezifische Wärme fester Körper bei konstantem Volumen, C_p bei konstantem Druck):

$$A C_v = 6{,}012. \qquad (7)$$

Experimentell bestimmt man aber die spez. Wärme bei konstantem Druck, bei 1 Atm. Da die gegen diesen Druck geleistete Arbeit bei festen Körpern verschwindend klein ist, muß nur Arbeit gegen die Kohäsionskräfte zwischen den Atomen geleistet werden, weshalb auch bei festen Körpern (aber aus einem anderen Grunde als bei Gasen) $C_p > C_v$. Für verschiedene Metalle ist $K = C_p/C_v$ nicht konstant; die Berechnung aus experimentellen Daten ergibt Werte zwischen 1,01 und 1,15. Also ist:

$$A C_p = 6{,}072 \text{ bis } 6{,}914 \qquad (8)$$

(vgl. auch LEWIS, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 200; C. 1907. II. 1382). Wenn die Verschiebungen eines Atomschwerpunktes aus seiner Gleichgewichtslage nicht klein gegen die Abstände von den Schwerpunkten der benachbarten Atome sind, treten „Störungen" in den Bahnen ein, u. die betreffende Substanz folgt nicht dem Gesetz von DULONG u. PETIT; die Arbeit W ist nicht mehr der absol. Temp. proportional, und die spez. Wärme ist stark mit der Temp. veränderlich (nimmt mit ihr zu).

Digitized by Google

Das ist am meisten zu erwarten und tatsächlich auch beobachtet bei Elementen (besonders Be, B, C) mit kleinen Atomvolumen u. kleinen Atomgewichten (cf. BEHN, Ann. der Physik [3] **66**. 237; [4] **1**. 257; C. **98**. II. 1236; WIGAND, Ann. der Physik **22**. 64. 99; **23**. 601; C. **1907**. I. 1007. 1008; **1908**. I. 2008; Physikal. Ztschr. 8. 344; C. **1907**. II. 4). (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 356—74. 13/6. [19/4.] Marburg i. H. Physik. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Biron, *Über spezifische Wärme und den osmotischen Druck der Lösungen.* Bekanntlich besteht das Wesen der osmotischen Theorie der Lagg. darin, daß sie uns lehrt, die charakterischen Eigenschaften der gel. Stoffe als Funktionen des osmotischen Druckes P, der absol. Temp. T und des Lösungsvolumens V auszudrücken. Vf. versucht nun, eine derartige Funktion auch für die von der gegenwärtigen Forschung vernachlässigten spezifischen Wärmen der Lagg. abzuleiten. Bezeichnet man die eine Gewichtseinheit des gel. Stoffes enthaltende Menge des Lösungsmittels mit m_v, die spezifische Wärme der Gewichtseinheit der Lag. mit C, die spezifische Wärme der Gewichtseinheit des reinen Lösungsmittels mit C_v u. die spezifische Wärme der Gewichtseinheit des gel. Stoffes mit C', dann darf $C' = C(1 + m_v) - C_v m_v$ gesetzt werden. Vernachlässigt man die geringen Volumenänderungen der Lagg. mit der Temp., so stellt C' die spezifische Wärme des gel. Stoffes bei konstantem Volumen dar, also $C' = C_v'$. Für diese letztere gilt nach der Thermodynamik die Beziehung: $\frac{dC'}{dV} = T\frac{d^2P}{dT^2}$ (L), welche besagt, daß die Änderung der spezifischen Wärme des gelösten Stoffes mit der Änderung des Lösungsvolumens proportional dem zweiten Differentialquotienten des osmotischen Druckes nach der absol. Temp. ist.

Nachdem Vf. eine zweite strengere Ableitung dieser Beziehung (L) mittels des thermodynamischen Potentials bei konstantem Druck gegeben hat, diskutiert er dieselbe u. prüft ihre Gültigkeit an experimentellen Daten. In der Gleichung (L) kann $\frac{dC_v'}{dV} \neq 0$ sein.

Ist $\frac{dC_v'}{dV} = 0$, d. h. ist die spezifische Wärme des gel. Stoffes eine konstante, von dem Lösungsvolumen unabhängige Größe, so ist auch $\frac{d^2P}{dT^2} = 0$, d. h. der osmotische Druck einer derartigen Lag. muß unabhängig von der Temp. oder direkt proportional derselben sein. Ein typisches Beispiel dafür bilden die wss. Lagg. des Rohrzuckers, deren osmotischer Druck proportional der absol. Temp. ist, und nach MARIGNACs Messungen auch C_v' konstant = 147 ist. Ein anderes Beispiel bieten die Gemische von Fll., deren Total- u. Partialdampfdruckkurven gerade Linien darstellen. Dies gilt unter anderem für die von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) untersuchten Gemische des Bzl. mit Äthylenchlorid. Auch die spezifischen Wärmen dieser Gemische müßten einen streng additiven Charakter aufweisen. Nach den Messungen des Vf. ist dies aber nicht ganz der Fall, da die beobachteten spezifischen Wärmen sich durchweg etwas kleiner als die additiv berechneten erweisen. Vom Vf. ausgeführte genauere Bestst. des Totaldampfdruckes dieser Gemische zeigten auch, daß ihr Verlauf von dem einer geraden Linie etwas abweicht.

Ist $\frac{dC_v'}{dV} > 0$, d. h. wächst die spezifische Wärme des gel. Stoffes mit seinem Lösungsvolumen, so muß auch $\frac{d^2P}{dT^2} > 0$ sein, d. h. der osmotische Druck der Lag.

Digitized by Google

muß mit der absol. Temp. schneller zunehmen, als nach einer direkten Proportionalität zu erwarten wäre. Dies trifft im allgemeinen für wss Lagg. organischer Hydroxylverbb. zu. In Ermangelung diesbezüglicher Messungen konnte Vf. die Gültigkeit dieser Regel leider nur an Lagg. des $AgNO_3$ in Pyridin prüfen.

Schließlich, wenn $\frac{dC_v'}{dV} < 0$ ist, d. h. wenn die spezifische Wärme des gelösten Stoffes mit steigender Verdünnung abnimmt, so muß auch der osmotische Druck solcher Lagg. mit der absol. Temp. langsamer zunehmen, als von einer direkten Proportionalität erfordert wird. Im allgemeinen trifft dies für Lagg. der Elektrolyte zu, denn einerseits wurde für diese Lagg. von THOMSEN, MARIGNAC u. SCHÜLLER die Abnahme von C_v' mit der Verdünnung konstatiert, andererseits aber ist es bekannt, daß der Dissoziationsgrad solcher Lagg. mit steigender Temp. abnimmt, also auch ihr osmotischer Druck mit der absol. Temp. langsamer als bei Rohrzuckerlagg. zunehmen muß. Leider fehlt es vorläufig an exakten Messungen über die Abhängigkeit dieser letzten Größe von der Temp. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 339—60. 30/6. Petersburg. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.

J. Schröder, *Über die Veränderung der spezifischen Wärme des Äthylalkohols bei seiner Auflösung in Flüssigkeiten des Kohlenwasserstofftypus.* Anknüpfend an BIRONS theoretische Betrachtungen über die spezifischen Wärmen der Lagg. (vgl. vorstehendes Ref.) erinnert Vf. daran, daß er bereits im Jahre 1890 (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **22**. 550) folgende Sätze aufgestellt hatte: 1. daß die Verminderung der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration nur bei solchen Lagg. beobachtet wird, deren spezifische Wärme größer als die Summe der spezifischen Wärmen der Komponenten ist, u. 2. daß die spezifische Wärme wss. Alkohollösungen sich additiv aus der konstanten spezifischen Wärme des W. und der mit der Verdünnung wachsenden spezifischen Wärme des A. zusammensetzt, wobei das Wachsen dieser letzten Größe der eintretenden Depolymerisation, resp. Desaggregation der Alkoholmolekel zugeschrieben wurde. Hieraus folgt weiter, daß bei großen Verdünnungen die spezifische Wärme des A. sich einem konstanten Grenzwert nähern muß. Zur Prüfung dieses letzteren Schlusses zeigt Vf. an der Hand eigener wie auch TIMOFFEJEWS (Iswiestja d. Kiewer Polytechn. Inst. **1905**. 1; C. **1905**. II. 429) Messungen der spezifischen Wärmen des *Methyl-* und *Äthylalkohols* in Gemischen mit Anilin, Bzl., Chlf. und Toluol, daß tatsächlich die spezifischen Wärmen dieser Alkohole mit steigender Verdünnung der genannten Lagg. sich asymptotisch einem konstanten Grenzwert nähern. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 360—67. 30/6. Petersburg. Lab. d. Berg-Inst.) v. ZAWIDZKI

G. Bredig und **E. Wilke**, *Erregung und Beeinflussung katalytischer Pulsationen durch elektrische Ströme.* Die pulsierende Katalyse des *Wasserstoffperoxyds* durch Quecksilber (BREDIG und Schüler) bietet Analogien zu physiologischen Pulsationserscheinungen. Jenes System ist wie ein Muskel und dergl. durch mechanische oder chemische oder elektrische „Reize" zu beeinflussen. Der App. zur Unters. des Phänomens besteht aus einem mit Hg und H_2O_2 fast gefüllten Gefäß, aus welchem der Sauerstoff durch eine lange Capillare entweicht, wobei die Pulsationen durch ein zweites mit W. gefülltes Schliffrohr auf eine Schreibkapsel übertragen werden. Die eine Elektrode taucht in das Hg, die andere in die 10%ig. H_2O_2-Lg. Das durch Einstellung einer bestimmten OH'-Konzentration schwingungsfähige, katalysierende System wird elektrisch gereist. Mit steigender Dichte des Gleichstroms nimmt die Pulsfrequenz zu; bei anodischer Polarisation ist eine größere Stromdichte nötig, um Pulsationen auszulösen. Ähnlich wirkt intermittierender Gleichstrom, wobei ein deutlicher Einfluß der Periodendauer von Stromschließung

Digitized by Google

u. -öffnung auf die Art der Pulsation zu bemerken ist. Auch hier ist bei anodischer Polarisation der Hg-Fläche ein stärkerer Gleichstrom nötig, um Pulsationen zu erzeugen, als bei kathodischer Polarisation. Auch Wechselstrom wirkt auslösend, falls die Wechselzahl nicht einen bestimmten Betrag überschreitet. Nach einer solchen Überschreitung muß sich das System erst wieder erholen. Bei Reizung mit dem Induktorium treten die Pulsationen bei geringen Wechselzahlen deutlich auf und verschwinden bei höherer Wechselzahl. Die zur Erregung von Pulsationen nötige Stromstärke im primären Stromkreis muß um so größer sein, je höher die Wechselzahl ist.

Im zweiten Teil der Arbeit werden bereits pulsierende Systeme elektrisch gereizt. Bei Gleichstrom sind kleine Stromdichten wirkungslos, stärkere löschen die Pulsationen aus, unabhängig von der Stromrichtung. Doch tritt nach Stromöffnung die Pulsation wieder auf. Auch Wechselstrom beeinflußt die katalytische Pulsform. Der Einfluß des Wechselstroms bei gleicher Stromdichte ist um so geringer, je höher die Wechselzahl ist. (Biochem. Ztschr. **11**. 67—81. 27/6. Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XVI. Die Rolle der Oxyde bei der Katalyse.* Bei der Hydrogenisation von organischen Verbb. werden die katalytisch wirkenden *Nickeloxyde* nur zum kleinen Teil reduziert. Diese Tatsache veranlaßte den Vf., die Reduktion dieser Oxyde durch Wasserstoff bei gewöhnlichem und hohem Druck und bei verschiedenen Tempp. zu studieren. Ebenso wurden die Bedingungen, unter denen wiederum die Oxydation des reduzierten *Nickels* vor sich geht, und andere hierher gehörige Faktoren untersucht. MÜLLER (POGG. Ann. **136**) hat als erster die Reduktion von Nickeloxyden durch Wasserstoff erforscht; nach seiner Meinung bildet sich als intermediäres Prod. stets Ni_2O. Nach MOISSAN verläuft die Reduktion derart, daß bei 190° Ni_2O_3 in Ni_3O_4 übergeht; dieses verwandelt sich bei 200° in grünliches oder gelbliches NiO, und bei 230—240° entsteht metallisches Ni mit deutlich pyrophorischen Eigenschaften. Ferner folgert MOISSAN aus seinen Verss., daß die höheren Nickeloxyde nur bei bestimmten Tempp. existieren können.

Vf. hat seine Verss. damit begonnen, daß er die verschiedenen Nickeloxydpräparate der Analyse unterwarf. Die Ni-Best. geschah durch Elektrolyse. Es zeigte sich, daß diese Präparate ungleiche Zus. haben und viel mehr Ni enthalten, als der Formel Ni_2O_3 (71%) entspricht; sie enthalten bis zu 6% H_2O, das hartnäckig zurückgehalten wird und nur bei Tempp. über 300° weggeht. Die erwähnten Präparate bestehen der Analyse gemäß nur zum kleinen Teil aus Ni_2O_3, die Hauptmasse ist NiO und W. Nichts weist auf die Existenz einer Verb. beider Oxyde, etwa Ni_3O_4, hin. — Der Hauptfehler MOISSANS bestand darin, daß er das Ausgangsmaterial vor den Reduktionsverss. nicht untersuchte; deshalb gelangte er unter irrtümlicher Deutung seiner Versuchsresultate zu unrichtigen Schlüssen.

Reduktion von Nickeloxyden durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Bei den Reduktionsverss. können in den Objekten natürlich Nickeloxyde, NiO und metallisches Ni vorgefunden werden. Das letztere läßt sich nach dem Vf. in einem solchen Gemisch durch kons. HNO_3 (D. 1,38—1,40) entdecken; diese wird nämlich durch die geringsten Spuren von (reduziertem) Ni unter Ausscheidung von gefärbten Stickoxyden teilweise reduziert. — Zur Reduktion wurde 1. ein bräunliches Nickeloxyd mit 72,56% Ni in getrocknetem Zustand (bei 120°) und 2. ein feuchtes Nickeloxyd (0,40% H_2O) mit 74,20% Ni benutzt. Es zeigte sich, daß Nickeloxyd durch Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck bei 190—200° zu metallischem Nickel reduziert werden kann, während das in demselben Präparat befindliche Nickeloxydul bei dieser Temp. nicht angegriffen

Digitized by Google

wird. Ähnlich verhält sich reines Nickeloxydul. Die Reduktion desselben beginnt nur bei Tempp. über 210°, wobei stark geglühtes NiO höhere Reduktionstempp. aufweist als schwach geglühtes.

Eine weitere Serie von Verss. hat der Vf. angestellt, um die Temp. aufzufinden, bei der die *Oxydation des reduzierten Nickels* und eventuell des Nickeloxyduls stattfindet. Es konnte konstatiert werden, daß 1. bei 270—280° reduziertes Ni durch trockene Luft und durch Sauerstoff bei 350° oxydiert wird, 2. diese Oxydation bei 400° glatt zu Nickeloxydul vor sich geht, 3. W. bei diesen Rkk. die Rolle eines Katalysators spielt, indem reduziertes Nickel durch feuchten Sauerstoff schon bei 300° oxydiert wird, während trockener Sauerstoff bei dieser Temp. noch nicht einwirkt, 4. im Gegensatz zu MOISSAN NiO weder durch Luft, noch durch Sauerstoff innerhalb der Temperaturgrenzen von 220—480° zu Nickeloxyd oxydiert werden kann.

Die Reduktion von Nickeloxyden bei hohen Drucken. Zu diesen Verss. wurden abgewogene Massen von Nickeloxyden in Glasröhren getan und diese in des Vfs. Hochdruckapp. mit Wasserstoff behandelt. Anstatt der Glasröhren wurden auch Kupferröhren benutzt, ohne daß das Resultat ein anderes geworden wäre. Es zeigte sich, daß bei 172° eine geringe Reduktion des Nickeloxyds zu Ni stattfindet, sie wird energischer bei 180°, und bei 210° erhält man fast reines Ni. Die Reduktion unter hohem Druck verläuft also viel energischer als bei gewöhnlichem Druck, wenn man gleiche Tempp. nimmt. — Reduziertes Nickelmetall absorbiert auch bei hohen Drucken keinen Wasserstoff, wie besondere Verss. bewiesen. — NiO kann im Hochdruckapparat schon bei 172° zu Metall reduziert werden, während bei gewöhnlichem Druck Tempp. über 200° notwendig sind. Diese leichte Reduzierbarkeit geht dem NiO nach dem Glühen auf dem Gebläse verloren. (Wichtige Rolle der Anwesenheit des W.) — Auch im Hochdruckapp. geht NiO bei 450° in Ggw. von Sauerstoff-Luft nicht in Ni_2O_3 über. — Eine weitere Versuchsreihe zeigte, daß Nickeloxyd die Vereinigung von H_2 und O_2 katalytisch zu beeinflussen vermag.

Die Reduktion von Nickeloxyden bei der katalytischen Hydrogenisation. Die Hydrogenisation des *Benzols* beginnt in Ggw. von Nickeloxyd bereits bei 172° und verläuft quantitativ bei 250°; hierbei wird das Oxyd nur zu ganz geringem Teil reduziert, während die Reduktion desselben ohne eine zu hydrogenisierende Substanz im Hochdruckapp. durch H_2 bereits bei 200° zum großen Teil verläuft. — Nickeloxydul hingegen wird in Ggw. von Bzl. bei derselben Temp. von 172° reduziert wie auch ohne Bzl. Auf dem Gebläse geglühtes NiO hydrogenisiert das Bzl. nicht mehr bei 172° und gewinnt diese Eigenschaft erst bei 200° wieder, wobei es jedoch nur in geringem Maße reduziert wird. Hierdurch wird die große Bedeutung des Wassers bei den Hydrogenisationsversuchen dargetan.

Es konnte weiterhin die Frage aufgeworfen werden, ob man bei den Hydrogenisationsreaktionen die katalytische Einw. den Nickeloxyden oder dem reduzierten Nickel zuzuschreiben hat. Besondere Verss. über die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit, $\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_{max.}$, des Bzl. bei 200° sowohl in Ggw. von Nickeloxyd, als auch metallischem Ni (bei 270—280° reduziert) entschieden zugunsten des ersteren. Bei seiner Verwendung erhält man die größere Geschwindigkeit. Dadurch und auch infolge anderer Erscheinungen verliert die Erklärung der katalytischen Einw. durch intermediäre B. von Wasserstoffmetall an Wahrscheinlichkeit. Der Vf. ersetzt sie durch eine von ihm bereits bei Beschreibung der katalytischen Dehydrogenisation der Alkohole ausgesprochene Hypothese: Der Wasserstoff reduziert das Oxyd unter Druck bei entsprechender Temp. zu Nickel; nebenher bildet sich W. Beide Prodd. erscheinen im Entstehungszustand und können aufeinander ein-

Digitized by Google

wirken, wodurch man wieder Metalloxyd und nascierenden Wasserstoff erhält; dieser nun wird sich an die organische Verb. anlagern. Als Stütze dieser Hypothese dient einmal der Umstand, daß Nickel Wasserstoff nicht absorbiert, sogar nicht unter hohem Druck; andererseits spricht zu ihren Gunsten die Tatsache, daß bei 280—290° und gewöhnlichem Druck reduziertes Ni an der Luft unverändert bleibt, während dasselbe Ni nach der Behandlung im Wasserstoffdruckapp. bei 200° offenbar in einen besonderen Zustand übergeht, denn es erwärmt sich, an die Luft gebracht, bedeutend. — Auch der Umstand, daß Nickeloxyde stärker katalytisch einwirken als metallisches Ni, findet durch die obige Hypothese seine Erklärung. Es wird sich im ersten Fall eben mehr W. bilden können, das durch seine Zers. mehr wirksamen Wasserstoff gibt. Auch stimmen Hypothese und Vers. darin überein, daß Nickeloxyd ein intensiverer Katalysator sein muß als NiO.

Das Wasser spielt bei der Reduktionskatalyse eine wesentliche Rolle. Beachtenswert ist der Umstand, daß Nickeloxyde mit großer Zähigkeit W. zurückhalten und nach dem Glühen dasselbe gierig aus der Luft aufnehmen. — Nicht ganz verständlich bei der katalytischen Dehydrogenisation und Hydrogenisation organischer Verbb. erscheint der Umstand, daß Ni, Co und ihre Oxyde den Benzolkern hydrogenisieren, nicht jedoch Fe, Mn u. a., obwohl diese andererseits die Hydrogenisation und Dehydrogenisation von Aldehyden, Ketonen und Alkoholen hervorzurufen vermögen.

Zum Schluß wendet sich der Vf. einer Kritik der gewöhnlichen Definitionen eines Katalysators zu. Sie wurden aufgestellt, ehe die Unterss. über heterogene Katalyse bei hohen Drucken und Tempp. bekannt waren. So widersprechen der OSTWALDschen Definition, daß ein Katalysator eine Substanz ist, welche die Geschwindigkeit einer an und für sich schon verlaufenden Rk. zu verändern vermag, manche vom Vf. aufgefundene Tatsachen. Ihm scheint die Ansicht plausibler, daß ein Katalysator eine Substanz ist, welche Wärmeenergie in chemische Energie umformt. Dem Wesen der katalytischen Wrkg. hofft der Vf. weniger durch Studien der Reaktionsgeschwindigkeiten (die ja zur Entscheidung der Frage, ob diese Wrkg. überhaupt vorliegt, ganz wertvoll sind), als durch Auffindung eines Zusammenhanges zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Katalysators und seiner Einw. auf eine andere Substanz näher zu kommen.

Auch gegen die andere eingebürgerte Ansicht, daß ein Katalysator nur die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Reaktionsgrenze verändere, wendet sich der Verfasser. Sie bedarf noch einer gründlichen experimentellen Kritik, da manche Tatsachen ihr widersprechen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1—63. 11/3. 1908. [30/10. 1907.] St. Petersburg. Lab. der MICHAIL-Artillerie-Akad.) LUTZ.

S. Henrichsen, *Zur Demonstration der Dampfspannung des Wassers* hat Vf. an dem Dampfbarometer von WEINHOLD einige kleine Änderungen vorgenommen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 180—81. Mai. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

M. G. Levi, E. Migliorini und **G. Ercolini**, *Einwirkung der Metalle auf die wässerigen Lösungen der Persulfate.* In Fortführung der Unterss. von M. G. LEVI und MIGLIORINI (Gaz. chim. ital. **36**. II. 599; C. **1907**. I. 322) haben Vff. auch andere Metalle auf ihr Verhalten gegen Persulfatlsgg. geprüft und die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erhalten:

Digitized by Google

Metalle	Kaliumpersulfat	Ammoniumpersulfat
Kupfer	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einer Oxydschicht; die Rk. ist ziemlich rasch; sehr langsame Gasentw.	Dasselbe, jedoch die Rk. ist langsamer.
Silber	Das Metall geht in Lsg. unter geringer Braunfärbung (Peroxyd); sehr rasche Rk.; sehr langsame Gasentw.	Dasselbe.
Gold	Keine besondere Erscheinung; ziemlich langsame Rk.; einige Gasblasen.	Dasselbe; Rk. noch langsamer.
Magnesium	Das Metall geht in Lsg.; sehr rasche Rk.; rasche Gasentw.	Stürmische Rk. unter NH_3-Entw.
Zink	Das Metall geht in Lsg.; ziemlich rasche Rk. ohne Gasentw.	Rk. langsamer; sonst ebenso.
Cadmium	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einem weißen Pulver (wohl basischem Sulfat); ziemlich rasche Rk. ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Quecksilber	Das Metall geht in Lsg. u. bedeckt sich mit einem gelben Pulver (Oxyd oder basisches Sulfat), Rk. sehr langsam ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Aluminium	Geht in Lsg.; Rk. ziemlich rasch ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Titan	Geht in Lsg.; Rk. ziemlich langsam mit sehr langsamer Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Zinn	B. eines weißen Nd. (Oxyd oder Metazinnsäure); rasche Rk. ohne Gasentw.	Ebenso.
Blei	B. von Sulfat und dann Dioxyd. Zuerst ziemlich rasche Rk., dann sehr langsam, wohl infolge B. von Oxyd, ohne Gasentw.	Rk. ziemlich langsam.
Arsen	Geht in Lsg. (arsenige und Arsensäure); schnelle Rk. ohne Gasentw.	Ebenso; nach einiger Zeit ist die Rk. schneller.
Antimon	B. eines weißlichen Nd. (Oxyd); Rk. ziemlich langsam ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. schneller.
Wismut	B. einer weißlichen Verb. (Oxyd oder basisches Sulfat); Rk. ziemlich langsam ohne Gasentw.	Ebenso.
Chrom	Geht in Lsg. als Chromsäure; schnelle Rk.; langsame Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Rotes Selen	Geht in Lsg.; einige Gasbläschen; Rk. ziemlich langsam.	Ebenso; Rk. langsamer.
Braunes Selen	Wie beim roten Selen; Rk. langsamer.	Ebenso; Rk. langsamer.
Tellur	Geht etwas in Lsg.; ziemlich rasche Rk.; ohne Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Uran	Geht in Lsg. unter Gelbfärbung; Rk. ziemlich rasch; bemerkenswerte Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Mangan	Geht in Lsg. unter Rotfärbung, wahrscheinlich danach als Anion; auch B. von Dioxyd bemerkbar; Rk. ziemlich rasch; bemerkenswerte Gasentw.	Ebenso; Rk. langsamer.
Eisen	Oxydiert sich und geht in Lsg.; rasche Rk. unter Gasentw.	Ebenso.
Nickel	Geht in Lsg.; ziemlich langsame Rk.; ohne Gasentw.	Ebenso.

Digitized by Google

Metalle	Kaliumpersulfat	Ammoniumpersulfat
Kobalt	Wie beim Nickel; die Rk. ist jedoch etwas langsamer.	Ebenso.
Palladium . . .	Langsame Gasentw.; Rk. ziemlich langsam.	Ebenso.
Platin	Sehr langsame Rk.	Rk. rascher.

Wegen der Verss. selbst u. hinsichtlich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Aus den gesamten Unterss. folgern Vff., daß die studierten Rkk., abgesehen von den Fällen des Platins und Goldes, mehr chemischer Natur, als katalytischer Natur sind. Die Rkk. verlaufen für die verschiedenen Metalle mit verschiedener Geschwindigkeit, aber diese Geschwindigkeit steht in keiner deutlichen Beziehung, weder zur Oxydierbarkeit der Metalle, noch zu ihrer Angreifbarkeit durch H_2SO_4. Offenbar hat auch die Tendenz, Doppelsalze, bezw. Komplexsalze zu bilden, Einfluß auf diese von so vielen Faktoren abhängige Rk. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 583 bis 602. 6/6. 1908. [Dezbr. 1907.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

N. Tschernaja, *Einige Bestimmungen der Temperaturen der größten Dichte der wässerigen Chlorwasserstofflösungen und deren Ausdehnungskoeffizienten.* Vf. bestimmte nach den üblichen Verff. folgende Zahlenwerte:

Mole HCl pro 1000 g W. . .	0,41	0,94	1,71	2,01	2,99
Temp. des Dichtemaximums .	+1,19°	−2,26°	−10,64°	−14,45°	−26,25°
Ausdehnungskoeffizient d. Lsgg. bei 20°	0,000 21	0,000 23	0,000 25	0,000 25	—

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 518—36. 30/6.) V. ZAWIDZKI.

I. Shukow, *Über Stickstoffmetalle und ihre magnetischen Eigenschaften.* Durch systematische Unterss. des Absorptionsvermögens verschiedener Metalle für Stickstoff hatte Vf. folgendes festgestellt: Stickstoff wird vom V, Fe, Cu und Wo bis 1250° überhaupt gar nicht und vom Mo nur äußerst schwach absorbiert. Dagegen sehr gierig wird er vom Mg, Ca, Al, Ti, Cr und Mn aufgenommen, wobei die Absorption bereits bei Tempp. von 780—875° beginnt. Die drei ersten Metalle gehen dabei mit N bestimmte chemische Verbb.: Mg_3N_2, Ca_3N_2 u. AlN ein, die letzteren drei dagegen scheinen mit ihm nur feste Lsgg. zu bilden. Obwohl der N-Gehalt dieser Absorptionsverbb. bedeutend ist (Ti absorbiert bis 21% N, Cr bis 8% und Mn bis 12% N), so zeigen sie keine konstante Dissoziationsspannung. Von ihren physikalischen Eigenschaften verdient besondere Beachtung die ausgeprägte Magnetisierbarkeit. In dieser Beziehung steht das *Stickstoffmangan* dem metallischen Eisen am nächsten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 457—59. 30/6. [4/1.].) V. ZAWIDZKI.

F. Jost, *Über die Lage des Ammoniakgleichgewichts.* HABER u. LE ROSSIGNOL haben andere Werte für das *Ammoniak*gleichgewicht erhalten als der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2144; C. **1908**. I. 1760), doch sind die Differenzen nicht sehr groß. Jedenfalls liegen die neuen Werte von HABER u. LE ROSSIGNOL dem vom Vf. gefundenen Wert näher als den älteren von HABER und VAN OORDT (Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 111; C. **1905**. I. 495). Erst bei sehr hohen Tempp. werden die Unterschiede beträchtlich. Es dürfte nach dem heutigen Stand unserer Experimentierkunst kaum möglich sein, Gleichgewichtsbestst. bei hohen Tempp. mit einer größeren Genauigkeit als ±20° auszuführen. Eine mögliche Fehlerquelle bei

Digitized by Google

HABER u. LE ROSSIGNOL liegt darin, daß das Thermoelement nicht unmittelbar am Katalysator, sondern zwischen Versuchsrohr u. Ofen eingeführt wurde. Verunreinigungen des verwandten Gases können bei den Verss. des Vfs. keine wesentliche Rolle gespielt haben. Jedenfalls ist die Ursache der Differenzen nicht geklärt, und die wirkliche Lage des Gleichgewichts noch nicht sicher festgestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 373—75. 10/7.) SACKUR.

H. Giran, *Molekulargewichte der Phosphorsäuren, bestimmt durch Kryoskopie.* Vf. hat die Mol.-Geww. der 3 Phosphorsäuren auf kryoskopischem Wege in Eg.-Lsg. bestimmt u. folgendes gefunden: In Eg.-Lsg. nimmt das Mol.-Gew. der Meta- und Pyrophosphorsäure mit der Zeit ab und nähert sich einem Grenzwert, der um so geringer ist, je verdünnter die Lsg. ist. Verlängert man die Kurve bis zur Zeit $t = 0$, so gelangt man für die *Metaphosphorsäure* zum Mol.-Gew. 400 $= (HPO_3)_8$, für die *Pyrophosphorsäure* zum Mol.-Gew. 534 $= (H_4P_2O_7)_3$. Die feste und fl. Pyrophosphorsäure liefern das gleiche Resultat. Das Mol.-Gew. der *Orthophosphorsäure* schwankt wenig mit der Zeit; die Resultate liegen zwischen dem normalen und doppelten Mol.-Gew. Wahrscheinlich ist bei der Orthophosphorsäure die Grenze sehr rasch erreicht, immerhin ergibt sich aus den Bestst., daß die molekulare Kondensation der S. im fl. und festen Zustande die gleiche und sicher höher als 1 ist. Die fl. und feste Orthophosphorsäure dürfte der Formel $(H_3PO_4)_2$ entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1393—96. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. C. Mc Lennan, *Über die Radioaktivität der Kaliumsalze.* CAMPBELL und WOOD haben gefunden, daß Kaliumsalze stets eine gewisse Radioaktivität besitzen, und haben das Kaliumatom daher selbst als radioaktiv angesprochen (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 15; C. **1907**. II. 1097). Die Vff. haben durch eingehende Verss. bestätigt, daß K-Salze *stets* eine merkliche Aktivität besitzen. Präparate verschiedenen Ursprungs haben jedoch nicht immer die gleiche Aktivität, daher ist zu schließen, daß diese nicht eine Eigenschaft des normalen K-Atoms ist, sondern durch eine Beimengung verursacht wird. Metallisches Natrium und Natriumsalze sind im allgemeinen nicht aktiv, doch wurden auch einige natürliche Steinsalzproben als aktiv erkannt. Von den übrigen zahlreich untersuchten Alkalisalzen wurde nur *Ammoniumchlorid* und eine Probe von *Rubidiumalaun* aktiv gefunden. (Le Radium **5**. 142. Mai. [12/5.] Lab. de Physique. Univ. de Toronto.) SACKUR.

R. Abegg, *Bemerkungen zu Herrn van Laars Aufsatz: „Über den Dampfdruck von trockenem und gewöhnlichem Salmiak."* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 194; C. **1908**. I. 2132.) Es wird entgegen den Ausführungen VAN LAARS gezeigt, daß es sich bei der von ABEGG u. JOHNSON (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 455; C. **1908**. I. 1136) studierten Verdampfung des trockenen Salmiaks sehr wohl um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, das sich von beiden Seiten einstellt. Zur Erklärung der Tatsache, daß der Dampfdruck von trockenem, undissoziiertem *Salmiak* denselben Wert hat wie der von gewöhnlichem, dissoziertem Salmiak, gibt es nach der Ansicht des Vf. nur zwei Möglichkeiten: Entweder ist zufällig die Bildungswärme des undissoziiert gasförmigen NH_4Cl aus festem NH_4Cl gleich der Dissoziationswärme von gasförmigen NH_4Cl (u. auch die entsprechenden Integrationskonstanten der Reaktionsisochoren gleich), oder die Molekulargröße der Verdampfungsprodukte von NH_4Cl ist im trockenen u. feuchten Zustand verschieden. Beide Möglichkeiten sollen experimentell geprüft werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 607—8. 28/4. [Febr.] Breslau.) BRILL.

C. Neuberg und **B. Rewald**, *Über kolloide und gelatinöse Verbindungen der*

Digitized by Google

Erdalkalien. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 354—57. Juni. — C. **1908**. I. 2133.) BLOCH.

I. Kablukow, *Über die Darstellung des Aluminiumbromids und seine latente Schmelzwärme.* Zur Darst. größerer Mengen von $AlBr_3$ verbindet Vf. eine tubulierte Retorte mit einem weiten Glasrohr, das auf einem Verbrennungsofen liegt, und mit einer geräumigen Vorlage kommunisiert. Die Retorte u. das Glasrohr werden mit Aluminiumspänen gefüllt, das Glasrohr erhitzt u. hierauf aus einem Tropftrichter Brom tropfenweise in die Retorte gegeben. Auf diese Weise können in 5 Stdn. bequem 1800 g Br verarbeitet werden. — Weiter bestimmte Vf. die *spezifische Wärme des* $AlBr_3$ in dem Temperaturintervall von 22—70° zu 0,08912 u. seine *latente Schmelzwärme* zu 10,47 cal. pro 1 g. Hieraus berechnet sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 272°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 485—88. 30/6. [4/1.] Moskau.) V. ZAWIDZKI.

Iwan Shukow, *Über die magnetischen Chromoxyde.* Unter dem Einfluß mäßiger Hitze gehen CrO_3 und CrO_2Cl_2 in intermediäre Oxyde über, welche je nach den Versuchsbedingungen magnetisch sind oder nicht. Erhitzt man CrO_3 bis auf 330°, so zers. es sich plötzlich unter Verlust von O und starker Wärmeentw., die um so beträchtlicher ist, je rascher erhitzt wird. Es bildet sich eine schwarze M., welche bei längerem Erhitzen weiter O verliert und schließlich in Cr_2O_3 übergeht. Die Zus. dieser Prodd. schwankt von einem Vers. zum anderen, die O-Menge, welche sie beim Glühen verlieren, zwischen 13,2 und 18,2%. Zur Erzielung magnetischer Oxyde ist es notwendig, daß die Temp. der M. während der Rk. mindestens auf 500—510° steigt. Die unterhalb dieser Temp. entstandenen Oxyde zeigen nur außerordentlich geringe magnetische Eigenschaften. Die Best. des O-Verlustes (I.), der Reaktionstemp. (II.) und des spezifischen Magnetismus, $K \cdot 10^{-6}$, nach CURIE und CHÉNEVEAU (III.) ergaben folgendes:

I.	II.	III.	I.	II.	III.
16,7	510—515°	1800	13,8	515—520°	6450
14,1	505—510°	6800	13,2	500—510°	6600

Das Maximum an Magnetismus entspricht also einem O-Verlust von 13,3—14,1; ein Glühverlust von 13,6% stimmt mit der Formel $2CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ überein. Der magnetische Umwandlungspunkt dieses Oxyds liegt zwischen 120 und 130°. Ein Oxyd von der gleichen Zus., welches bei einer Temp. unterhalb 485° dargestellt worden ist, zeigt nur einen spezifischen Magnetismus von 97. — Das durch Zers. von CrO_2Cl_2 entstehende Oxyd wird etwa dreimal stärker magnetisch sein, als die vorhergehende Verb. Dasselbe besitzt ein krystallinisches Aussehen und verliert beim Glühen nicht mehr als 3,5—4% Sauerstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1396—97. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Wolshina, *Über Gleichgewichtsbedingungen der Systeme aus Eisenchlorid, Ferrocyankalium und Wasser.* Bekanntlich entsteht beim Vermischen einer K_4FeCy_6-Lsg. mit einer überschüssigen $FeCl_3$-Lsg. ein Nd. von Preußischblau, der bei weiterem Zusatz von K_4FeCy_6 in Lsg. übergeht. Vf. hatte diese Rk. quantitativ untersucht und ist zu folgenden Ergebnissen gekommen: Bezeichnet man mit C_1— die Konzentration des $FeCl_3$ in Grammäquivalenten pro Liter, mit C_2— die entsprechende Konzentration des K_4FeCy_6 und mit K das Verhältnis $\frac{C_2}{C_1}$, so wird bei konstantem $C_1 = 0{,}06$—$0{,}07$ durch Zusätze einer K_4FeCy_6-Lsg. ein Nd. hervorgerufen, solange $K < 1$ ist. Wird $K > 1$, dann bildet sich kein Nd. Der Übergang über $K = 1$,

Digitized by Google

d. h. vom Gebiete der Ndd. in dasjenige der Lagg., läßt sich bis auf 0,2% genau bestimmen. Wird aber K sehr groß, ca. 10—20, so erscheint wieder ein Nd. —, und andererseits bei sehr kleinem K = 0,05—0,1 geht der Nd. in Lsg.

Aus allen flüssigen Systemen, für die $K < 1$ ist, setzt sich mit der Zeit ein Nd. ab. Die dazu erforderliche Zeit hängt sowohl von der Größe des C_1, wie auch des K ab. Bei konstantem C_1 ist die Koagulationszeit um so länger, je kleiner K ist, und bei konstantem K desto länger, je kleiner C_1 ist. Bei genügend großem C_1, schon von C_1 = 0,2, koagulieren alle Lagg. momentan. Im allgemeinen bildet also das System $FeCl_3 + K_4FeCy_6 + H_2O$ keine beständigen Lagg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 480—85. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.)

V. ZAWIDZKI.

I. Bellucci und **P. de Cesaris**, *Über die Rousseinschen Salze.* V. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 617—24. — C. **1908**. I. 607.) ROTH-Cöthen.

W. Kurilow, *Das Evolutionsprinzip in der Chemie.* Vf. entwickelt seine Ansichten über die kontinuierliche Änderung der Intensität der Eigenschaften der Materie (vgl. Dissert. 1905; C. **1905**. II. 371; **1906**. I. 1390; Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 209; C. **1906**. I. 1312; II. 1802) und diskutiert die von ihm entworfene Stufenfolge chemischer Stoffe: Urstoff —→ Elemente —→ binäre Verbb. —→ ternäre Verbb. —→ Additionsverbb. 1. Klasse —→ Additionsverbb. 2. Klasse —→ Kolloide —→ Plasma. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 471—76. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.) V. ZAWIDZKI.

S. Tschumanow, *Materialien zur Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme aus $ZnSO_4$, NH_3 und H_2O.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. hatte die Änderung der spezifischen elektrolytischen Leitfähigkeit einer 0,4-n. $ZnSO_4$-Lsg. durch wachsende Zusätze von NH_3 bestimmt (vgl. ZUBKOWSKAJA, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 989; C. **1908**. I. 797) und findet, daß im Gebiete der wachsenden Ndd. (Bodenkörper Absorptionsverbb. 1. Klasse) dieselbe stark zunimmt, dagegen im Gebiete abnehmender Ndd. (Bodenkörper Absorptionsverbb. 2. Klasse und Kolloide) sich asymptotisch einem bestimmten Grenzwerte nähert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 476—79. 30/6. [4/1.] Ekaterinoslaw. Lab. der Bergakademie.)

V. ZAWIDZKI.

Otto Hahn, *Über das Mesothorium.* Cf. S. 23. Die früheren Verss. werden nachgeprüft. Bei der technischen Herst. der Th-Salze aus dem Monazitsande bleibt das Radiothor beim Th; die Rückstände und Laugen enthalten keine merkliche Menge Radiothor. Ein Vers. mit Thorianit, für dessen Radiumgehalt durch einen Kontrollversuch mit Pechblende korrigiert wird, zeigt, daß die spezifische Aktivität des Thorminerals und des daraus dargestellten Thoriumoxyds ganz gleich ist. Das Mesothorium hingegen wird in der Technik vom Th getrennt. Da das Mesothor Radiothor nachbildet, erklären sich frühere Angaben über die Trennung von Thor und Radiothor. — Die Aktivitätskurve verschieden alter Thorpräparate, wie sie aus den Messungen der α-Partikeln resultiert, zeigt einen etwas anderen Verlauf als die, die man aus der Messung der Emanation verschiedener Präparate konstruieren kann, da auch das Th α-Partikel emittiert. Die Anordnung der Verss. mit dem Emanationselektroskop wird eingehend beschrieben. Dem Vf. stehen Präparate vom Februar 1895 bis zum Dezember 1907 zur Verfügung. Die Aktivität von Präparaten, die etwa 50 Monate alt sind, ist am geringsten. Die theoretische Aktivitätskurve setzt sich aus zwei zu gleicher Zeit stattfindenden Vorgängen, dem Zerfall des seiner Muttersubstanz beraubten Radiothors u. dem Anstieg von neuem Radiothor aus dem neu entstehenden Mesothor, zusammen. Setzt man als Zerfallsperiode des Mesothors 5,5 Jahre und als Zerfallsperiode des Radiothors 2,02 Jahre,

Digitized by Google

so kann man die gefundene zeitliche Aktivitätsänderung aus jenen beiden Vorgängen zusammensetzen und findet eine befriedigende Übereinstimmung. Nur der Wert mit dem ältesten Präparat fällt heraus.

Zur Messung der α-Strahlenaktivität werden die Nitratproben vorher sehr stark geglüht, die resultierenden, feinpulvrigen Oxyde werden mit Chlf. in dünner Schicht auf Al-Bleche aufgetragen. Der Vf. nimmt für die α-Strahlenaktivität des eigentlichen Th 16,7% an. Auch die α-Strahlenaktivität geht nach ca. 50 Monaten durch ein Minimum, das aber nicht ganz so tief liegt wie bei der Emanationskurve (ca. 53% für die α-Strahlen, ca. 9,4% für die Emanation). Die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der konstruierten Kurve ist schlechter als bei den Messungen der Emanation. Das Alter der Th-Präparate läßt sich, wenn die Präparate frisch sind, sehr genau an ihrem Ra-Gehalt kontrollieren. Die mäßige Übereinstimmung der gefundenen u. der konstruierten Kurve kann in einigen Punkten durch die unsichere Best. des Alters erklärt werden. Messungen an einem und demselben Präparat über einen langen Zeitraum können durch Änderungen der Meßinstrumente getrübt werden. Messungen an zwei frischen Präparaten zeigen bisher den zu erwartenden Gang: anfänglich starkes Ansteigen, weil das frisch bereitete Thornitrat mit Th-X nicht im Gleichgewicht ist, dann ein Absinken, der Zerfallsperiode des Radiothors von wenig über 2 Jahren entsprechend. Ältere fortlaufend untersuchte Präparate nehmen zu, so auch eines vom Jahr 1896, so daß der zu niedrigen Aktivität des ältesten Präparats vom Jahr 1895 kein Gewicht beizulegen ist.

Das Mesothor soll in reinem Zustand anfangs nur β-Strahlen, weder α-Strahlen, noch Emanation aufweisen. Die α-Aktivität von zwei thorfreien Mesothorpräparaten wird durch Monate verfolgt; der Verlauf entspricht vollständig den theoretischen Forderungen. Die Existenz des Zwischenprod. Mesothor ist wohl absolut sicher gestellt.

Nach 4,62 Jahren mußte die Aktivität einen Maximalwert erreichen. Die neuerdings nachgewiesene komplexe Natur des Mesothors hat auf die obigen Befunde keinen Einfluß. Unter dem β-strahlenden Zwischenprod. Mesothor ist das Gemisch der strahlenlosen Th 1 mit dem kurzlebigen, β-strahlenden Th 2 zu verstehen. (Physikal. Ztschr. 9. 392—404. 15/6. [9/3.] Berlin. Chem. Institut der Universität.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Borodowski, *Über die Energie des Radiums.* Vf. gibt eine vergleichende Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen Daten über den Energieinhalt des Radiums. Zugleich weist er darauf hin, daß MENDELEJEW bereits im Jahre 1871 die Existenz eines Elementes der zweiten Gruppe des periodischen Systems mit einem At.-Gew. von ca. 230 vorgesehen hatte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 460—65. 30/6. [4/1.].)

V. ZAWIDZKI.

Nevil Vincent Sidgwick und **Henry Thomas Tizard**, *Die anfängliche Umwandlung der Radiumemanation.* RAMSAY u. CAMERON haben festgestellt, daß das Volumen von frisch entwickelter *Radiumemanation* sich nach einem Exponentialgesetz auf die Hälfte verringert (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1266; C. **1907**. II. 1150) und haben daraus geschlossen, daß die Emanation sich nach einer Gleichung $2\,Em_1 = Em_2$ polymerisiert. Die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit macht jedoch einen monomolekularen Reaktionsverlauf wahrscheinlich, die Polymerisation muß daher stufenweise verlaufen, etwa nach einem Schema: $Em_1 = Em_2$ (langsam), $n\,Em_2 = Em_3$ (rasch). Aus der Zeit, die zwischen der Entw. und dem Beginn der Messung verstrichen ist, läßt sich schätzungsweise berechnen, daß $n = 3$ ist, daß also nicht 2, sondern 3 Molekeln zu einer relativ stabilen Emanationsmolekel zusammentreten.. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 64. [5/3.*].)

SACKUR.

Digitized by Google

P. B. Perkins, *Eine Bestimmung des Molekulargewichts der Radiumemanation durch Vergleich ihrer Diffusionsgeschwindigkeit mit der von Quecksilberdampf.* Andere Forscher, RUTHERFORD u. BROOKS, BUMSTEAD u. WHEELER, MAKOWER, ferner CURIE u. DANNE haben versucht, das Molekulargewicht von *Radiumemanation* durch Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit derselben mit der von CO_2, H_2, SO_2 oder Ätherdampf zu bestimmen, und haben sehr weit voneinander differierende Werte (zwischen 40 und 180) gefunden. Vf. macht darauf aufmerksam, daß das GRAHAMsche Gesetz, welches aussagt, daß das Mol.-Gew. zweier Gase umgekehrt proportional ist den Quadraten ihrer Diffusionskoeffizienten, nur auf zwei Gase von ähnlicher Molekularstruktur und ähnlichem Mol.-Gew. anwendbar ist. Die bisher gefundenen Abweichungen erklären sich dadurch, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit von Radiumemanation, die wahrscheinlich zur Gruppe der Edelgase gehört, also einatomig ist, und deren Mol.-Gew. nach der Desintegrationstheorie nahe 220 liegen muß, mit der von gänzlich verschiedenen Gasen oder Dämpfen verglichen hat, statt ähnliche, also z. B. Quecksilberdampf zu nehmen.

Vf. vergleicht die Geschwindigkeit, mit der Radiumemanation durch einen in einer sinnreich konstruierten Diffusionskammer befindlichen porösen Asbestpfropfen diffundiert, mit der Diffusionsgeschwindigkeit von *Quecksilberdampf*, indem er die Diffusionskammer in einen auf 255°, resp. 275° erhitzten elektrischen Ofen verlegt. Die durchdiffundierte Menge Hg wird aus dem Gewichtsverlust des Quecksilbers, die durchdiffundierte Menge Emanation durch eine indirekte elektroskopische Methode (Messung der erzeugten induzierten Aktivität) bestimmt. Um Oxydation des Quecksilbers zu vermeiden, werden die Verss. im Wasserstoffstrom vorgenommen. Die Porosität des Asbeststopfens ändert sich ein wenig während der Verss., und dafür wird eine entsprechende Korrektur angebracht. Das Mittel aus mehreren Versuchsreihen ist für die Diffusionskoeffizienten bei 250°: für Emanation 0,0341 ± 0,0003, für Quecksilberdampf 0,0370 ± 0,0004. Daraus berechnet sich das *Molekulargewicht* der Radiumemanation zu 235 mit einem Fehler von etwa ± 10 Einheiten. Bei 275° sind die entsprechenden Zahlen: 0,0376 ± 0,0004 und 0,0407 ± 0,0003 und daraus würde sich das Molekulargewicht zu 234 berechnen. Somit ist im Mittel das Mol.-Gew. (also auch das *Atomgewicht*), von *Radiumemanation* 235. Dieser Wert ist größer als der Wert 222, der nach der Desintegrationstheorie (aus dem gewöhnlich angenommenen At.-Gew. 226 für *Radium*) sich für Radiumemanation berechnen würde; doch meint Vf., daß die Diffusionsmethode nicht sehr sicher ist, und möchte aus seinen Verss. nur den Schluß ziehen, daß das Mol.-Gew. von Radiumemanation sicherlich höher ist als das von Quecksilber (200). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 461—73. Juni. Yale-Univ. Sloane Physical Lab.) BRILL.

K. Friedrich und **A. Leroux**, *Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Cu-Cu_2Se, Ag-Ag_2Se und Pb-PbSe.* Vf. schmolzen im Kryptolofen oder elektrischen Kohlerohrofen Selen von MERCK mit Elektrolytkupfer, mit reinem Blei, bezw. mit Feinsilber von HALSBRÜCKE zu einer möglichst selenreichen Legierung zusammen und legierten diese mit den Metallen. Da bei höherem Selengehalt ein Teil des Se abraucht, gelang die Herst. selenreicherer Legierung, als den Formeln Ag_2Se, bezw. PbSe, entspricht, nicht. Die Existenz von Verbb. mit diesen Formeln konnte daher nicht bewiesen werden, ist aber sehr wahrscheinlich. Dagegen wurde der Beweis für die Existenz von Cu_2Se geliefert, da hier Legierungen mit etwas mehr Se untersucht werden konnten.

Kupfer-Selenkupfer. Nach der Form des Diagramms scheint eine gewisse Neigung zur Schichtenbildung im fl. Zustand vorhanden zu sein. Zwischen 95 und 61,6% Cu ist eine ausgesprochene Neigung zum Saigern vorhanden. F. von Cu_2Se 1113°. Eutektikum (Cu + Cu_2Se) 1063° zwischen 2 u. 3% Se. — *Silber-Selensilber.*

Digitized by Google

Im fl. Zustand findet Schichtenbildung statt. Es krystallisieren zwei Krystallarten, nahezu reines Silber u. sehr wahrscheinlich eine feste Lsg. von Ag in Ag_2Se oder Ag_2Se selbst (F. zwischen 834 und 850°). — *Blei-Selenblei.* Der F. des Pb wird durch Selenzusatz nicht erniedrigt. Außer praktisch reinem Blei krystallisiert eine Krystallart der Zus. PbSe (Verb. oder gesättigter Mischkrystall; F. ca. 1100°). (Metallurgie 5. 355—58. 22/6. Freiberg i. S. Metallogr. u. Metallurg. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

A. Coppadoro, *Über die elektrolytische Bildung von Peroxydverbindungen des Zinns.* Möglicherweise bildet sich bei der Elektrolyse von konz. Stannatlsgg. ein Perstannat nach dem Schema: $2XSnO_3' + 2\oplus = X_2Sn_2O_6$, falls den Stannaten nicht die Formel $[Sn(OH)_6]X_2$ zukommt. Elektrolysen von konz. Stannatlsgg. bei tiefer Temperatur, wobei die Kathode in einer Pukallselle eingeschlossen ist u. an der Drahtanode außerhalb eine Stromstärke bis zu 100 Amp. pro qdm erreicht wird, zeigen keine Peroxydbildung; vielmehr ist die Sauerstoffentw. streng die theoretische, und besteht der Absatz auf der Anode nur aus H_2SnO_4. Bei Zusatz von NaF tritt dieser Nd. nicht immer auf. Die Gasentw. bleibt um mehrere % hinter der Theorie zurück; es bildet sich die entsprechende Menge eines Peroxyds oder Perstannats; eine Ozonbildung findet nicht statt. Die Potentialdifferenz zwischen der Anode und einer Normalelektrode wird durch den Zusatz einer kleinen Fluoridmenge nur um wenige Millivolt geändert, im Gegensatz zu der Elektrolyse von Sulfatlsgg. Man muß daher annehmen, daß die Wrkg. des Fluors eine chemische ist. Die B. des Perstannats findet auch bei geringen Stromdichten (ca. 1 Amp. pro qdm) statt. Verwendet man eine KOH-Lsg. als Kathodenflüssigkeit u. elektrolysiert mit schwachem Strom, so bildet sich, namentlich zu Beginn, auch ohne Fluoridzusatz eine gewisse Menge Perstannat, doch wächst die Perstannatmenge allmählich immer weniger. Die Perstannatausbeute strebt mit und ohne Fluorid dem gleichen Grenzwert zu (ca. 6%). Der Fluoridzusatz beschleunigt nur anfangs die Erreichung des Gleichgewichts. Die Temperatur muß dabei unter 0° bleiben.

Eine Verb. zwischen zwei Anionen, wie bei den Persulfaten, ist wenig wahrscheinlich, da der betreffende Vorgang beim Stannat bei jeder Stromdichte eintritt. Es handelt sich vielmehr um richtige Oxydation. Das gebildete Prod. ist sehr instabil. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 489—508. 6/6. 1908. [März 1907.] Mailand. Elektrochem. Inst. d. K. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Ruff und **Fritz Eisner**, *Über Titanstickstoff und eine neue Klasse von Titanverbindungen, die Titanstickstoffhalogenide.* Leitet man einen trocknen NH_3-Strom über Titantetrachloridammoniak, $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ (nach STAEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2629; C. **1905**. II. 609), und erhitzt allmählich stark, so schlägt sich ein großer Teil der Verb. als grobkrystallines, grünes bis gelbes Sublimat nieder, das in der Hauptsache aus $TiCl_4$ + 1—2 Mol. NH_4Cl besteht. Der nicht flüchtige Rückstand bildet ein blauschwarzes Pulver, bzw. einen bronzefarbenen, festhaftenden Überzug; diese, von WÖHLER, FRIEDEL und von GUÉRIN als Ti_2N_3 von SCHNEIDER als Nitrid A bezeichnete Substanz ist unl. in verd. SS., wird aber von h., konz. H_2SO_4 und HNO_3 (namentlich in Ggw. von HF), sowie auch von sd. KOH zers. Durch besonders ausgearbeitete analytische Methoden wurde die Zus. zu etwa 72% Ti, 20,8% N (Ti_2N_4: 72% Ti, 28% N), 2,6% Cl und 4,4% O gefunden. Zur Best. des Ti löste man das Nitrid in HNO_3 + wenig HF u. fällte die Titansäure durch Eindampfen mit NH_3; die Ermittlung der Oxydationsstufe des Ti geschah durch Titration mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$; vorhandene Pertitansäure bestimmte man durch Zusatz von KJ und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Setzt man das Erhitzen im NH_3-Strome längere Zeit fort (6 Stdn.) und geht

Digitized by Google

auf höhere Temp. (1500°), so werden Cl und O vollständig entfernt, und es hinterbleibt reines *Titannitrid*, TiN; bronsefarben; D.^{18} 5,10; läßt sich durch Einw. von Cl nicht in Titanstickstoffchlorid überführen. — Um zum Nitrid, Ti_3N_4, zu gelangen, arbeiteten Vff. sodann nach der Methode der Extraktion von Titantetrachlorid mit fl. NH_3; nach 50-maligem Ausziehen unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit resultierte ein Prod. mit noch ganz erheblichem Cl-Gehalt (Titanchloramid); ist mehr Feuchtigkeit vorhanden, so tritt O an Stelle von Cl. Bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum (bis ca. 270—300°) entweicht NH_3 und ein Teil des Cl, und es hinterbleibt ein durch TiN, Titanoxynitrid und Titandioxyd verunreinigtes Titanstickstoffchlorid, TiNCl. Wird über 300° erhitzt, so beginnt die Substanz unter Abspaltung von N in $TiCl_4$ und TiN zu zerfallen:

$$4\,TiNCl = 3\,TiN + TiCl_4 + N.$$

Erheblich günstigere Verhältnisse ergaben sich beim Titantetrabromid, da es gelang, dieses mit fl. NH_3 umzusetzen und zu extrahieren, ohne es an die Luft zu bringen. Die Endprodd. waren dementsprechend fast O-frei; die nach dem Auslaugen hinterbleibende braunrote Substanz (von der ungefähren Zus. $TiNBr + 3\,NH_3$) liefert im Vakuum bei ca. 270° nahezu reines Titanstickstoffbromid, TiNBr, das bei weiterem Erhitzen analog dem Chlorid zerfällt.

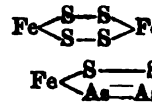
Das Auslaugen der gelben Titantetrachloridammoniakverb., $TiCl_4 \cdot 6\,NH_3$, mit fl. NH_3 geschieht im Filtrierschießrohr (Stock, Blix), nachdem das NH_3 einige Tage eingewirkt hat. Die Analysen des durch Erhitzen bis 150° zur Gewichtskonstanz gebrachten Reaktionsprod. zeigen, daß nach dieser Methode ein Titanamid nicht zu erhalten ist. Wird das Erhitzen im Vakuum vorgenommen (bis 300°), so tritt ein Gewichtsverlust (gegenüber der Ausgangssubstanz) von 29,3% ein, u. es hinterbleibt *Titanstickstoffchlorid*, TiNCl (unrein); schmutzig-dunkelgrünes Pulver; l. in w., verd. HCl und H_2SO_4, namentlich in Ggw. von HF; ll. in konz. HNO_3 u. H_2SO_4. Gegen Feuchtigkeit ist der Körper außerordentlich empfindlich; er reagiert mit wenig W. unter Aufflammen und Erglühen. Dabei hinterbleibt Titandioxyd, und es geht NH_4Cl in Lsg., während sich wohl N und H_2O bilden. Verwendet man mehr k. W., so erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit weniger hohe Beträge, und es erfolgt nur eine teilweise Zers. — Die Zers. des Titanstickstoffchlorids in Titanstickstoff, Titantetrachlorid und N geschah in einem S-förmigen Rohr unter allmählicher Steigerung der Temp. auf ca. 700°; die entwickelten Gase wurden mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe nach einer durch fl. Luft gekühlten Vorlage und einem mit festem NaOH beschickten Rohr abgesogen und dort kondensiert, bzw. festgehalten, oder durch die Pumpe weggeführt und in Gasmeßröhren aufgefangen.

Titantetrabromid wurde gewonnen durch Überleiten von Br-Dampf im CO_2-Strom über erhitztes Titan, bzw. Titancarbid in schwer schmelzbarem, etwas geneigt gelagerten Jenaer Glasrohr; zur Reinigung genügt eine zweimalige Fraktionierung; Kp. 230°; F. 39°. — Die Ammoniakverb. erhält man durch Einw. von trocknem NH_3 unter Kühlung mit festem CO_2 + A.; gelbes, krystallinisches Prod. (Atomverhältnis: Ti : 4 Br : 8,8 NH_3). — Extrahiert man nach mehrtägigem Stehen in der üblichen Weise im Filtrierschießrohr und evakuiert dann bei Zimmertemp. bis zum Konstantwerden des Druckes, oder erhitzt bei Atmosphärendruck auf 100°, so bleibt ein gelbes, etwa 3 Mol. NH_3 enthaltendes Titanstickstoffbromid zurück. Dieses färbt sich im Vakuum bei ca. 130° erst rot und enthält dann noch 2 Mol. NH_3; beim Erhitzen bis etwa 190° (ca. 4 mm Druck) wird es bei einem Gehalt von etwa 1 Mol. NH_3 allmählich braun und über 200° schließlich schwarz. Geht man mit dem Erhitzen nicht über 270° hinaus (Gesamtverlust an NH_3 ca. 25%), so hinterbleibt reines Titanstickstoffbromid, das bei weiterer Temperatursteigerung Titantetrabromid abspaltet. — Das *Titanstickstoffbromid*, TiNBr, ist ein schwarzes, schwach

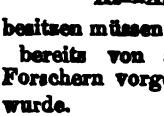
Digitized by Google

ins Blaue schimmerndes, krystallinisches Pulver, das gleichfalls mit W. überaus heftig reagiert; bei Verwendung von sehr wenig W. bildet sich dabei allein Titandioxyd und NH_4Br, bei Verwendung von mehr W. löst sich ein Teil, und man erhält eine blaue, beim Erwärmen unter Ausscheidung von Titansäure sich zersetzende Lsg. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber verd. HNO_3 und gegenüber verd. HCl und H_2SO_4; in letzteren erfolgt beim Erwärmen leicht völlige Lsg. Mit wss. NH_3 entsteht gleichfalls schwache Blaufärbung, die jedoch rasch wieder verschwindet; in Lsg. geht nur wenig. Durch Erhitzen im Vakuum bis ca. 550° gingen 81% des ursprünglichen Titanstickstoffbromids in Titanstickstoff über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2250—64. 11/7. [15/6.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

N. Kurnakow und **N. Konstantinow**, *Antimonide des Eisens und des Cadmiums.* Bestimmte Verbb. des P, As, Sb u. Bi mit verschiedenen Metallen zeigen eine unzweifelhafte Analogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffverbb. So sind z. B. die Antimonide der Metalle der I-, II- u. III-en Gruppe des periodischen Systems alle nach den Typen der Wasserstoffverbb. SbH_3 und SbH_5 zusammengesetzt. Mit Schwermetallen der VII- u. VIII-en Gruppe des periodischen Systems bildet Sb Verbb. anderer Typen Sb_2M'', SbM_2'' u. Sb_2M_5'', die außerordentlich stabil u. auch in der Natur in Form verschiedener Mineralien verbreitet sind. Um die Natur und Mannigfaltigkeit dieser letzteren Antimonide aufzuklären, hatten Vff. die Legierungen des Sb mit Fe und Cd thermometrisch und mkr. eingehender untersucht und dabei die B. der *Verbb.* $FeSb_2$, Fe_2Sb_3, Cd_2Sb_3 u. CdSb festgestellt. Ihrer Zus. nach entsprechen diese Antimonide teilweise der noch unbekannten Wasserstoffverb. Sb_2H_2. Hieraus folgern die Vff., daß auch die Mineralien des Kiestypus, wie z. B. der Pyrit, FeS_2, und der Arsenkies, FeSAs, in analoger Weise als Derivate des Wasserstoffbisulfids, H_2S_2, aufzufassen sind u. danach die Struktur:



und



besitzen müssen, wie dies bereits von anderen Forschern vorgeschlagen wurde.

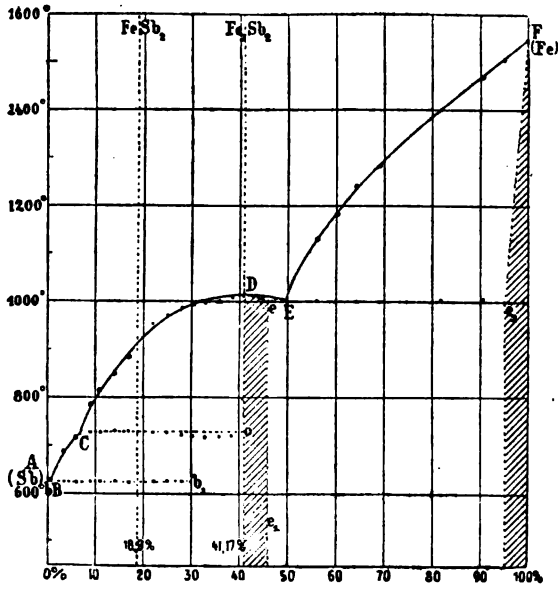


Fig. 13.

Die Erstarrungstemperaturen der genannten Legierungen hatten die Verfasser mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KURNAKOW aufgenommen. Für *FeSb-Legierungen* erhielten sie das in Fig. 13 abgebildete Erstarrungsdiagramm, das aus vier einzelnen Zweigen *AB*, *BC*, *CDE* u. *EF* besteht, welche auf das Auftreten folgender fester

Digitized by Google

Phasen: Sb, $FeSb_2$, Fe_2Sb_3 u. Fe hinweisen. Die charakteristischen Punkte dieses Diagramms entsprachen: das Eutektikum *B*— dem Gehalt von 3,2 At.-% Fe u. 628°, der Umwandlungspunkt *C*— 13,9 At.-% Fe u. 732°, das Dystektikum *D*, F. der Verb. Fe_2Sb_3— 60,6 At.-% Fe u. 1014°, schließlich das Eutektikum *E*— 67,8 At.-% Fe u. 1002°. Das Fehlen eutektischer Punkte in den Konzentrationsintervallen 95—100 Gew.-% Fe u. 41,2—46,0 Gew.-% Fe, sowie die mkr. Struktur dieser Legierungen deuten auf B. fester Lagg. der Verb. Fe_2Sb_3 mit überschüssigem Fe. Die sich bei 732° zers. *Verb.* $FeSb_2$ kommt öfters in schön ausgebildeten Krystallen in dem sogen. „Rohantimon" vor. Nach den Messungen von **W. Isküll** gehören die Krystalle dieses Diantimonids dem rhombischen System; Achsenverhältnis: a : b : c = 0,549 : 1 : 1,1212; Habitus prismatisch; Härte 3; Strich dunkelgrau.

Das in Fig. 14 abgebildete Erstarrungsdiagramm der *CdSb-Legierungen* bestand aus vier stabilen Zweigen: *FE*, *ED*, *DCB* und *BA*, welche den festen Phasen: Cd, Cd_3Sb_2, CdSb u. Sb entsprachen und außerdem aus einem labilen Teil *DLKB*. Die charakteristischen Punkte dieses Diagramms entsprachen: das Eutektikum *E*— 7,05 At.-% Sb und 290°, der Umwandlungspunkt *D*— 33,5 At.-% Sb und 409°, das Dystektikum *C*, F. der Verb. CdSb— 50,36 At.-% Sb und 455°, das Eutektikum *B*— 58,41 At.-% Sb u. 445°, ferner das labile Dystektikum *L*, F. der Verb. Cd_3Sb_2— 40,41 At.-% Sb und 423° und das labile Eutektikum *K*— 50,87 At.-% Sb u. 402°. Bei diesen Legierungen traten sehr starke Verzögerungen des Krystallisationsprozesses auf, wodurch die Best. des labilen Kurventeiles *DLKB*— ermöglicht wurde. Von den beiden Antimoniden besaß Cd_3Sb_2 eine große Krystallisationsfähigkeit. Es trat in glänzenden, spröden Lamellen auf, die nach **W. Isküllś** Messungen dem rhombischen System gehören; Achsenverhältnis: a : b : c = 0,7591 : 1 : 0,9687; Habitus kursprismatisch u. blätterig; Härte 3; Strich dunkelgrau. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 227—49. 10/6.; Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 1—22. Petersburg. Lab. d. Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

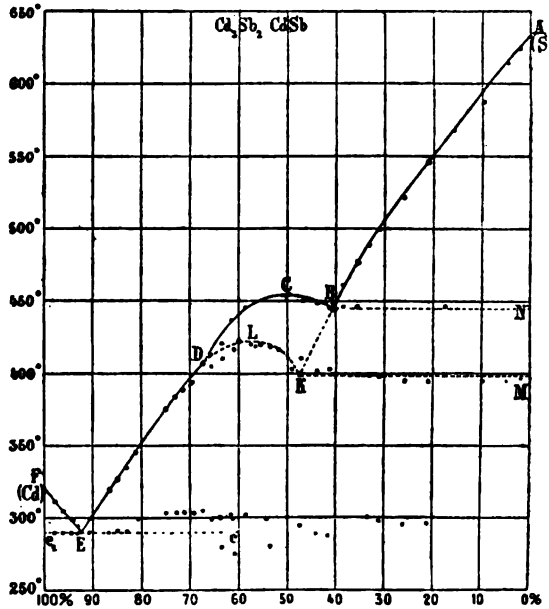


Fig. 14.

N. Podkopajew, *Über die Legierungen des Platins mit Zinn.* Die Angaben von **Debray**, **St. Claire-Deville**, **Levy**, **Bourgeois** u. a. über die Existenz von Atomverbb. des Platins mit Zinn (Sn_4Pt, Sn_3Pt_2, Sn_2Pt_3) hatten den Vf. veranlaßt, die Legierungen dieser beiden Metalle einer eingehenden thermometrischen u. mkr. Unters. zu unterwerfen. Durch diese Unters. wurde von ihm die Existenz folgen-

Digitized by Google

der *Atomverbb.* Sn_4Pt, Sn_3Pt_2, SnPt u. $SnPt_2$ festgestellt, also die Ergebnisse einer gleichzeitigen Studie von DOERINKEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 379; C. **1907**. II. 785) bis auf die Existenz der Verb. Sn_3Pt_2, vollkommen bestätigt.

Vf. hatte die Erstarrungstempp. der fraglichen Legierungen mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von KURNAKOW aufgenommen und dabei das in Fig. 15 wiedergegebene Erstarrungsdiagramm erhalten. Dasselbe besteht aus 7 verschiedenen Kurvenästen: *SnA*, *AB*, *BC*, *CD*, *DEG*, *GH* und *HPt*. Längs dieser Erstarrungslinien scheiden sich folgende Stoffe als Bodenkörper aus: längs *SnA*— metallisches Sn, längs *AB*— die Verb. Sn_4Pt, längs *BC*— die Verb. Sn_3Pt_2, längs *CD*— wahrscheinlich ein Polymerisationsprod. der Verb. $(Sn_3Pt_2)_X$, längs *DEG*— die Verb. SnPt, längs *GH*— die Verb. $SnPt_2$ u. längs *HPt*— metallisches Pt. Die Hauptpunkte dieses Diagramms entsprachen folgenden Tempp.: der F. des *Sn*— 232°, das Eutektikum *A*— 224°, der Umwandlungspunkt *B*— 505°, der Umwandlungspunkt *C*— 746°, der Umwandlungspunkt *D*— 846°, das Dystektikum *E*, F. der Verb. SnPt— 1324°, das Eutektikum *G*— 1060°, das Dystektikum *H*, F. der Verb. $SnPt_2$— 1266°. Von den beobachteten Atomverbb. war SnPt sehr spröde u. krystallisierte in hexagonalen Krystallen, dagegen Sn_4Pt bildete lange, blattartige Krystalle. B. von Mischkrystallen wurde bei diesen Legierungen nicht beobachtet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 249—60. 10/6. Petersburg. Lab. d. Berginstituts.) V. ZAWIDZKI.

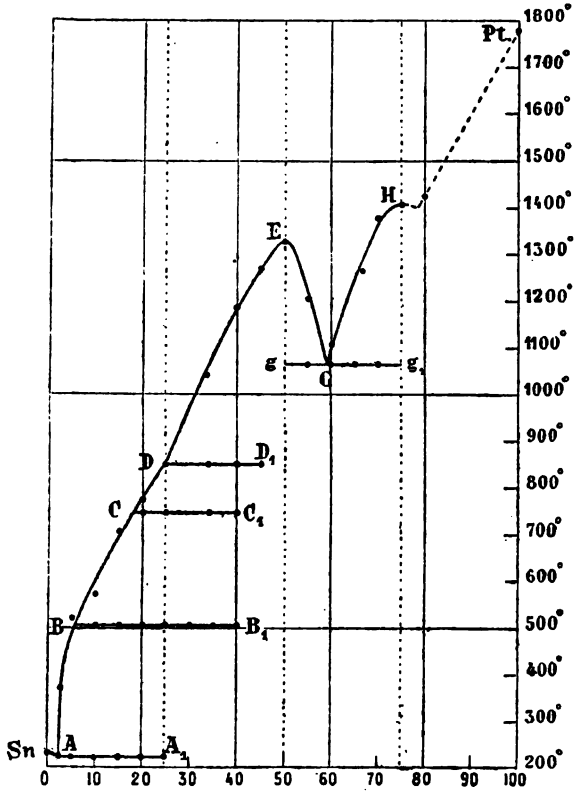


Fig. 15.

Organische Chemie.

Aladar Skita, *Farbe und Konstitution organischer Verbindungen.* Vor dem Österr. Ingenieur- und Architektenverein gehaltener, leicht verständlicher Vortrag über Geschichte, Entwicklung u. den gegenwärtigen Stand der Kenntnis von diesen Beziehungen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 148—49. 1/6. [17/2.*] Karlsruhe-Wien.) BLOCH.

Digitized by Google

G. Schroeter und **Walther Sondag**, *Neue Methoden zur Darstellung von Diamyläther und Äthern höher molekularer Alkohole.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3389; C. **1905**. II. 1524 und KRAFFT und ROOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 2255; C. **92**. II. 357.) Bei der Unters. der *Einwirkung der Methionsäure auf Alkohole* hat sich diese als ein vorzügliches Mittel zur Ätherifizierung derselben erwiesen. Beim Erhitzen von Methionsäure mit Methylalkohol in Druckapparaten auf 120° entsteht *Dimethyläther* in großen Mengen; läßt man zu einem auf 140° erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure kontinuierlich A. fließen, so destilliert andauernd *Diäthyläther* u. W. ab; die Methionsäure bleibt in beiden Fällen unverändert. Auch die höher molekularen Äther, etwa vom Diisoamyläther an entstehen glatt aus den entsprechenden Alkoholen, wenn diese mit kleinen Mengen Methionsäure (ca. $^1/_{10}$ oder weniger des Alkoholgewichts), die dabei unverändert bleibt, in offenen Gefäßen auf geeignete Temp. erhitzt werden. Vf. beschreibt die sich daraus ergebende Darst. von *Diamyläther*, $C_{10}H_{22}O$, aus gewöhnlichem Amylalkohol; die Ausbeute betrug unter Aufrechnung des zurückgewonnenen Alkohols 90—95%; nebenher entstand außer etwas Amylen ein Vorlauf von Propyl- und Isobutyläther(?). $D.^{23}$ des von 168—172° sd. Äthers 0,773; $Kp._{760}$ des mittels Na von Alkohol befreiten Äthers 169,9—170,6°; $Kp._{10}$ 59,5—60°; α_D des angewandten Amylalkohols = —1,03°, des gewonnenen Äthers = +0,187°. Messungen des ursprünglichen u. des regenerierten Amylalkohols u. des Diamyläthers zeigten, daß die Verschiebungen im Verhältnis von inaktivem zu aktivem Material durch die Verätherung bei Anwendung des gewöhnlichen, schwach drehenden Handelsprod. nur gering sind.

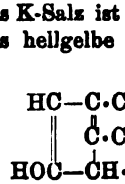
Weitere Unters. zeigten, daß *Benzolsulfosäure* und auch *Schwefelsäure* ähnlich wie die Methionsäure wirkt. Ein Vers. mit 96%ig. H_2SO_4 gab eine befriedigende Ausbeute an Diamyläther, so daß dies Verf. im Großbetrieb in erster Linie Anwendung finden wird. Die B. des Diamyläthers aus Amylalkohol mit wenig H_2SO_4 ist deshalb bemerkenswert, weil bei dem gewöhnlichen Verf. mit überschüssiger H_2SO_4 Verkohlung mit B. von Amylen eintritt [NORTON und PRESCOTT, Americ. Chem. Journ. **6**. 244 (1885)]. Die Angabe von MAMONTOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **29**. 230; C. **97**. II. 408), daß primäre und sekundäre Alkohole mit geringen Mengen H_2SO_4 keine Äther geben, ist also zu berichtigen. — Isobutylalkohol konnte auf die angegebene Weise nicht ätherifiziert werden. Wesentlich ist nämlich, daß der Kp. des Äthers höher liegt als der des entsprechenden Alkohols oder jedenfalls hoch genug, um in dem offenen Gefäß die Temp. von 130—140° erreichen zu können, und ferner, daß der Alkohol keine zu große Neigung für intramolekulare Abspaltung von W. hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1921—25. 13/6. [21/5.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Rud. Wegscheider, *Notiz zu der Abhandlung: „Theorie der Verseifung der Glycerinester“.* Das Mengenverhältnis der isomeren Mono- u. Diglyceridester, welches bei der Verseifung von Triglyceriden in saurer, homogener, wss. Lsg. auf Grund der wahrscheinlichsten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionsstufen zu erwarten ist, ist in der früheren Abhandlung (Monatshefte f. Chemie **29**. 83; C. **1908**. I. 1159) infolge einer Verwechslung der Indices unrichtig angegeben. Der Vf. teilt das richtige Verhältnis und einige damit zusammenhängende Abänderungen mit. (Monatshefte f. Chemie **29**. 233—34. 21/4. [6/2.*].) BLOCH.

Hugo Schrötter, **Richard Weitzenböck** und **Reinhold Witt**, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins und der Cholalsäure und über ein gemeinsames Abbauprodukt derselben.* (Vgl. SCHRÖTTER, Monatshefte f. Chemie **24**. 220; C. **1903**. II. 21.) Daß dem Cholesterin und der Cholalsäure eine analoge Struktur zugrunde

Digitized by Google

liegt, wird meist angenommen, ohne daß ein Beweis dafür vorliegt. Den Vff. ist es jetzt gelungen, durch Einw. von konz. H_2SO_4 und wenig Hg u. darauffolgende Behandlung mit HNO_3 aus Cholesterin wie aus Cholalsäure dasselbe Abbauprod. zu erhalten, eine dreiwertige S., $C_9H_8O_7$, weiße, sternförmig gruppierte Nadeln (aus W.), vom F. 228—230°, welche die Vff. *Rhisocholsäure* nennen. Die S. ist sll. in W., weniger l. in k. W. und in A., wl. in Ä. und Essigester, unl. in Bzl. u. PAe. Das K-Salz ist ll. in W., die Ca- u. Ba-Salze sind in k. W. viel leichter l. als in h. Das hellgelbe Ag-Salz, $Ag_3C_9H_5O_7$, ist wl. in Wasser und beständig. Die Vff. halten nach der Beständigkeit der S., dem für Citronensäure charakteristischen Verhalten der Kalksalze nebenstehende Formulierung einer der Camphersäure ähnlichen *Cyclopentadienoxytricarbonsäure* für die wahrscheinlichste. Damit glauben die Vff., den Beweis erbracht zu haben, daß dem Cholesterin wie der Cholalsäure eine analoge Konstitution zugrunde liegt, und ein chemisches Argument geliefert zu haben für die *Zusammengehörigkeit dieser Körper mit den Terpenen*. — Bei der *Darst. der Cholalsäure* (glänzend weiße Nadeln, F. 193°) krystallisierten die Vff. besser aus Essigester um als aus A. (Monatshefte f. Chemie **29**. 245—54. 21/4. [23/1.*] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) BLOCH.



P. A. W. Self, *Die sauren Glycerophosphate*. (Vgl. CARRÉ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 805; C. **1904**. II. 508.) Die sauren Salze von Ba, Sr und Ca werden hergestellt, indem man H_2SO_4 zu einer neutralen Salzlsg. bis zur schwachsauren Rk. (Methylorange) hinzufügt, etwas frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd zusetzt, filtriert u. aus dem Filtrat durch A. ausfällt. Die übrigen sauren Glycerophosphate, wie die des Zn, Mg, Cu, Na und K, werden durch Umsetzung der sauren Ba-Salze mit dem Sulfat der betreffenden Base erhalten. Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Sie sind ll. in W., mehr noch als die neutralen Salze, und werden durch A. gelatinös gefällt, im Vakuum getrocknet, sind es weiße (Cu blau), glasartige, hygroskopische MM. Die wss. Lsg. wird beim Erwärmen weniger leicht, wie die der neutralen Salze gefällt, beim Kochen bildet sich neutrales Salz. Folgende Rkk. geben die sauren Salze: Ammoniummolybdat: nach längerem Kochen einen Nd. Bleiacetat: weißer, in Essigsäure l. Nd. $BaCl_2$, $AgNO_3$ u. $FeCl_3$: keinen Nd. Gegen Methylorange reagieren sie neutral, gegen Phenolphthalein sauer, letztere Eigenschaft bietet die Möglichkeit der titrimetrischen Best. mittels NaOH. — Das saure Ba-Salz ist 40:100 in W. l. Das K- und Na-Salz enthält W., das sich nur unter Zers. des Salzes entfernen läßt. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 627—28. 16/5.) HEIDUSCHKA.

F. L. Nathan und **W. Rintoul**, *Nitroglycerin und seine Herstellung*. Nach einem geschichtlichen Überblick über Darst. und Anwendung des Nitroglycerins beschreiben Vff. die von ihnen eingeführte Herst. unter Verwendung von rauchender H_2SO_4. Die theoretischen Unterss. betreffen hauptsächlich das in der Rückstandsäure gel. Nitroglycerin. Reine H_2SO_4, HNO_3 u. event. H_2O wurden gemischt und durch längeres Schütteln mit Nitroglycerin im Thermostaten die Lösungsfähigkeit festgestellt. Nitroglycerin löst sich in Mischsäure zunächst ohne Veränderung; ein Teil des Gel. wird aber zers., wahrscheinlich infolge sekundärer Einw. der H_2SO_4 unter B. von Glycerinschwefelsäureester u. HNO_3. Die Zers. ist indessen auch bei Ggw. eines großen Überschusses von H_2SO_4 unvollständig. Es handelt sich dabei um eine reversible Rk. Demgemäß bewirkt Zusatz von H_2SO_4 nach Eintritt des Gleichgewichts weitere B. von Sulfoglycerin u. HNO_3, während Salpetersäurezusatz umgekehrt Wiedernitrierung und B. von HNO_3 hervorruft. — Die Wrkg. der drei

Digitized by Google

Komponenten der Mischsäure wird durch Diagramme veranschaulicht: 1. Verhältnis $H_2O : HNO_3$ konstant 1,1; H_2SO_4-Gehalt variiert. — 2. $H_2SO_4 : H_2O = 5{,}8$; HNO_3-Gehalt variiert. — 3. $H_2SO_4 : HNO_3 = 10{,}4$; H_2O-Gehalt variiert. Jedes Diagramm enthält je einen Kurvenzug für gesamtes gel. Nitroglycerin, unsers. gel. und sers. Nitroglycerin. — Das Minimum der Nitroglycerinabsorption ist bei allen drei Versuchsreihen geringer als die von der gewöhnlich angewandten Mischsäure absorbierte Menge. — 100%ige HNO_3 ist mit Nitroglycerin in allen Verhältnissen mischbar; eine derartige 10%ige Lsg. läßt sich ohne Zers. erhitzen. Verd. H_2SO_4 bewirkt für sich bei einem Gehalt von 50—85% Verseifung des Nitroglycerins. — Im Original finden sich dann noch ausführliche Angaben über technische Herst. der Mischsäure, Ausgangsglycerin, Nitrierung, Scheidung, Waschung, Filtration und Nachscheidung, sowie Fabriksanlagen und Vorsichtsmaßregeln. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 193—205. 16/3. [3/2.*].) HÖHN.

Martin Onslow Forster, Hans Eduard Fierz und **Walter Philip Joshua**, *Die Triazogruppe.* III. Teil. *Bistriazoderivate des Äthans und des Essigesters.* (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1070—74. Juni. London. Royal College of Science. — C. **1908**. II. 227.) FRANZ.

Henry John Horstman Fenton, *Titanidioxymaleinsäure und der Nachweis des Titans.* Eine k., verd., wss. Lsg. von *Dioxymaleinsäure* gibt mit Verbb. des *vierwertigen Titans* intensiv rötlichbraune Lsgg.; diese Farbrk. des Titans ist 15—20 mal so empfindlich wie die Wasserstoffperoxydrk. Aus konzentrierteren Lsgg. fällt ein schokoladenbrauner Nd. der Zus. $C_4H_4O_6 \cdot 2\,TiO_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, der durch sd. W. etwas zersetzt wird, gegen k. konz. SS. sehr beständig ist, aber durch Fluorwasserstoff sofort zersetzt wird. Kalte, wss. Alkalien oder Alkalicarbonate erzeugen fast unl. orangegelbe Salze, aus denen SS. die ursprüngliche Verb. regenerieren. In den braunen Lsgg. tritt durch Alkalizusatz ebenfalls dieser Umschlag ein, weshalb die Verb. als Indicator gebraucht werden könnte. Das Titan der Verb. ist mindestens zum Teil in die alkoh. HO-Gruppen getreten, da der Dioxymaleinsäuredimethylester die Rk. ebenfalls gibt, nicht aber die diacetylierte S. Vanadin zeigt diese Rk. nicht; Molybdate oder Uranylsalze geben rote oder braune Färbungen, die durch SS. aufgehoben werden; Wolframsäure gibt eine braune, schnell in Blau übergehende Färbung; Ferrisalze stören die Rk. durch Oxydation der Dioxymaleinsäure. Die Wrkg. von Fluoriden ist ganz ähnlich wie bei der Wasserstoffperoxydreaktion (STEIGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 219; C. **1908**. I. 1421), so daß in der *colorimetrischen Best. des Fluors* H_2O_2 mit Vorteil durch die Dioxymaleinsäure ersetzt werden kann. — *Dioxyweinsäure* bleibt auf Zusatz von Titanlsg. in der Kälte farblos, gibt aber beim Erwärmen auf 70—80° wahrscheinlich denselben Nd. wie die Dioxymaleinsäure; letztere wird in diesem Falle durch Reduktion der Dioxyweinsäure nach: $C_4H_6O_6 + TiO_2 = C_4H_4O_6 + TiO_2 + H_2O$ gebildet. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 133. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1064—69. Juni.) FRANZ.

Alfred Walter Stewart, *Die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und chemischen Konstitution.* I. Teil. *Stereoisomere Verbindungen.* Die Best. der DE. einiger stereoisomerer Körper nach DRUDE (Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 635; C. **1902**. II. 1) ergibt, daß die räumliche Anordnung der Atome keinen merklichen Einfluß auf die Größe der Konstanten hat. Bei 20° haben *d-Weinsäureäthylester* u. *r-Weinsäureäthylester* DE. = 4,50; in diesem Falle hatte die aktive Form eine größere Absorption als die racemische. *d-Limonen* 2,36, *Dipenten* 2,30, *d-Pinen* 2,60 (?), *l-Pinen* 2,70, *rac. Pinen* 2,75, *d-Camphen* 2,75, *l-Camphen* 2,75, *rac. Camphen* 2,75 (alle drei Bestst. in fester Form); *d-Cocain* 3,05, *l-Cocain* 3,10 (beide in fester

Digitized by Google

Form bestimmt). (Proceedings Chem. Soc. **24**. 124. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1059—61. Juni. London. Univ. College. Org.-Chem. Lab.) FRANZ.

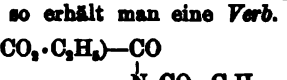
E. Falck, *Theoretische Bestimmung des Dampfdruckes fester und flüssiger Kohlensäure.* Die NERNSTschen Gleichungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. I. C. **1906**. II. 397) werden nochmals kurz abgeleitet. Sie gelten um so besser, je geringer die Abweichung der gesättigten Dämpfe von den Gasgesetzen sind. Die Gleichung $\log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,\tau} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} T + C$ wird auf fl. und feste CO_2 angewendet, wobei die Werte von ZELENY u. SMITH (Physikal. Ztschr. **7**. 667; C. **1906**. II. 1486) für fl. u. feste CO_2 und noch nicht publizierte Werte von NERNST für feste CO_2 zur Berechnung der Werte von λ_0, ε und C benutzt werden. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung ist gut, nur zwischen —100 und —130° berechnen sich zu kleine Zahlen; ähnliches hat sich auch beim Jod ergeben.

Die universelle Konstante C berechnet sich zu 3,17, λ_0, die Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt berechnet sich für fl. CO_2 zu 4970, für feste zu 6000; aus beiden Werten ergeben sich bei der Messung zugänglichen Temperaturen Zahlen, die mit den gefundenen gut übereinstimmen. Aus den Werten von ε und Daten für die spezifische Wärme der gasförmigen CO_2 berechnen sich Formeln für die *Molekularwärme* der festen CO_2 $(3{,}8 + 0{,}032\,T)$ und der fl. CO_2 $(3{,}8 + 0{,}032\,T)$. Bis auf den absoluten Nullpunkt, wo beide Werte zusammenfallen, ist also die spezifische Wärme der (unterkühlten) fl. CO_2 größer als die der festen. Die bei der B. von fl. (unterkühlter) CO_2 aus fester CO_2 geleistete maximale Arbeit und die Wärmetönung des Prozesses werden für die Temperaturen zwischen —273 u. —56° berechnet. (Physikal. Ztschr. **9**. 433—37. 10/7. [Mai] Berlin.) W. A. ROTH-Greifsw.

Otto Diels und **Ernst Jacoby**, *Über Carboxäthylisocyanat.* (II. Mitteilung.) Die Vff. haben versucht, das von DIELS und WOLF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 689; C. **1906**. I. 1005) aus Stickstofftricarbonsäureester u. PCl_5 dargestellte *Carboxäthylisocyanat*, $O:C:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, durch Einw. von Kaliumcyanat auf Chlorkohlensäureester (vgl. WILM, LIEBIGS Ann. **192**. 243; WURTZ, HENNINGER, Bull. Soc. Chim. Paris [2] **44**. 26) zu gewinnen versucht. Zweifellos bildet sich bei dieser Rk. neben viel Äthylcarbonat eine geringe Quantität des monomolekularen Carboxäthylisocyanats, dessen Trennung vom Kohlensäureester wegen der fast gleichen Kpp. zu schwierig ist, um das Verf. vorteilhaft erscheinen zu lassen. — Die Vff. beschreiben die Eigenschaften u. einige Umsetzungen des Carboxäthylisocyanats. — Beim Erwärmen von 30 g Kaliumcyanat mit 40 g Chlorkohlensäureester auf dem Wasserbade erhielten die Vff. ein Prod., in dem sich das Carboxäthylisocyanat (3 g) mittels Anilin als Phenylallophansäureester nachweisen ließ. Beim Erhitzen der Isocyanatverb. im Rohr auf 100°, bezw. 200° trat keine Veränderung ein; das von WURTZ und HENNINGER beschriebene Prod. konnte nicht erhalten werden. — Mit kons. H_2SO_4 liefert das Isocyanat das *Urethan*. — Beim Erhitzen mit Aminen (Äthylamin, Anilin, Piperidin, Glykokollester, Hydrazin) entstehen die entsprechenden *Allophansäureester* $NHR\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Abweichend verläuft die Umsetzung mit Anthranilsäure. Diese gibt in äth. Lsg. mit dem Isocyanat eine *Verb.* $C_{14}H_{17}O_6N_3$, welche die Zus. $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ hat. Krystalle aus A., sintert gegen 200° stark zusammen, schm. bei ca. 225° unter Zers.; swl. in h. W., Aceton und A., fast unl. in Bzl. u. Ä.; gibt ein in Nadeln krystallisierendes K-Salz. — Erhitzt man das Isocyanat mit Acetanhydrid zum Sieden, so erhält man das *Acetylurethan*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Digitized by Google

Bei der Umsetzung von Carboxäthylisocyanat mit Alkoholen entstehen *Iminodicarbonsäureester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2R$; es wurden so der Diäthyl-, der Methyläthyl- und der Äthylamyliminodicarbonsäureester dargestellt. Zur Gewinnung des *Äthylphenyliminodicarbonsäureesters*, $C_{10}H_{11}O_4N$, vermischt man das Isocyanat mit Phenol unter Kühlung; sehr hygroskopisches Öl, Kp.$_{14}$ 136—139°; ll. in A., Ä., Chlf.; fast unl. in PAe u. k. W. — Beim Erwärmen des Isocyanats mit Isonitrosomethylpropylketon in Ä. entsteht die *Verb.* $C_9H_{14}O_5N_2$; Nadeln aus PAe., F. 44—46° nach vorherigem Sintern; ll. in A., Ä., Aceton, Essigester, Bzl., weniger l. in PAe. — Während wasserfreie Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur auf das Carboxäthylisocyanat nicht einwirkt, verläuft die Rk. in Ggw. von Spuren alkal. wirkender Agenzien, wie KCN, Pyridin oder Soda explosionsartig. Mäßigt man den Verlauf durch Kühlung, so erhält man eine *Verb.* $C_9H_{11}O_6N_3$, der die Zus. $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder die der nebenstehenden Formel zukommt; Krystalle aus Aceton + PAe.; F. 125° unter Zers., fast unl. in W. u. Ä., ll. in k. Aceton, Essigester, Eg., A., Bzl.; l. in verd. Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2392—98. 11/7. [30/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



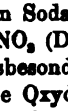
N. Zelinsky und **G. Stadnikow**, *Ein Beitrag zur Synthese des Alanins und der α-Aminobuttersäure.* Die Synthese von Aminonitrilen nach der Methode der Vff.: Einw. wss. oder wss.-alkoh. äquimolekularer Mengen von NH_4Cl u. KCN auf Aldehyde und Ketone, kann zur Darst. des Alanins u. der α-Aminobuttersäure mit Erfolg benutzt werden. So entstehen aus 13,2 g Acetaldehyd, 18 g NH_4Cl u. 20 g KCN 23% der Theorie an *Aminopropionsäurenitril*, dessen HCl-Salz bei 115—117° schm., und aus der wss. Schicht mit rauchender HCl 40% *Alanin* {Krystalle aus verd. A., F. 264—265° unter Zers. — Cu-Salz, $[CH_3CH(NH_2) \cdot CO_2]_2Cu + 3H_2O$], tiefblaue, kleine Krystalle}, zusammen also 63% der Theorie. Aus 29 g Propionaldehyd, 35 g KCN u. 30 g NH_4Cl entstehen 15 g Aminonitrilchlorhydrat (25% der Theorie) und 15 g *α-Aminobuttersäure* (29,4%); die S. ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., F. 285° unter Zers. — $Cu(C_4H_8O_2N)_2$; veilchenblaue Krystalle. — Das Hauptmoment bei der obigen Synthese der α-Aminonitrile ist die hydrolytische Spaltung des KCN, und dem W. fällt eine bestimmte und dominierende Rolle zu. So gibt Benzaldehyd, in trocknem Lg. gel., mit fein pulverisiertem KCN und NH_4Cl keine, bei Zusatz von 0,5 ccm W. aber 84% der Theorie an *Phenylaminoessigsäure* (sublimiert bei 256°); ebenso gibt Cyclohexanon bei Abwesenheit von W. kein entsprechendes Aminonitril, dagegen bei Ggw. von 0,5 ccm W. in guter Ausbeute die *Aminocyclohexancarbonsäure*, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot CO_2H$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, mit dem F. 334°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2061—63. 27/6. [23/5.] Lab. f. org. Chem. d. Univ. Moskau.) BLOCH.

N. Zelinsky und **N. Schlesinger**, *Über das Verhalten des Trimethylenbromids Zinkstaub und Essigsäure gegenüber.* Zur Best. der relativen Lage der beiden Bromatome eines Dibromids dient die Reduktion mittels Eg. + Zinkstaub, wobei nur aus den α,β-Dibromiden die ungesättigten Verbb. regeneriert, in anderen Fällen aber die Bromatome durch H ersetzt werden. Die Anwendbarkeit dieser Regel wurde an dem einfachsten Fall eines α,γ-Dibromids geprüft. — Eg. wirkt, wie SS. in Abwesenheit von W. überhaupt, gar nicht auf Zinkstaub ein; auch bei der Verwendung einer 50%ig. Essigsäure ist die H-Entw. schwach. — Beim Zusammenbringen von Trimethylenbromid mit Zn und Eg. wurde ein Gas erhalten, das sich als H erwies. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 80—90° änderte nichts an dem Ergebnis. — Beim Ersatz des Eg. in obigem Vers. durch 50%ig. Essigsäure wurde

Digitized by Google

ein C-haltiges Gas erhalten. Dieses ließ sich in fl. Luft zu einem festen, weißen Körper kondensieren; es lag demnach das *Trimethylen* vor; weder Propylen, noch das nach obiger Regel zu erwartende Propan waren gebildet worden. — Der Grund dafür, daß das Propan bei diesem Reduktionsverf. nicht gebildet worden ist, ist nicht darin zu suchen, daß bei der langsamen H-Entw. unter den gewählten Versuchsbedingungen das sich bildende Trimethylen nicht Zeit hatte, reduziert zu werden, ehe es als Gas das Reaktionsgemisch verließ. Denn bei der Reduktion von Trimethylenbromid mit Zinkstaub und Eg. in Ggw. von HCl oder HBr wird H als einziges gasförmiges Prod. erhalten; ein großer Teil des angewandten Bromids wird unverändert wiedergewonnen. — Äthylenbromid entwickelt mit Eg. und Zinkstaub *Äthylen*, dessen B. auf eine einfache Abspaltung von Br durch Zn zurückzuführen ist oder durch die B. einer intermediären, zinkorganischen Verb., $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot ZnBr$, zu erklären ist. — Auch für den Reaktionslauf bei der Reduktion des des Trimethylenbromids nehmen die Vf. die B. einer zinkorganischen Verb., $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ZnBr$, an, die dann mit W. zunächst die Verb. $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ZnBr$ u. schließlich Trimethylen liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2429—31. 11/7. [19/6.] Moskau. Lab. f. org. u. anal. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und **J. Gutt**, *Über Äthyltetramethylen*. Läßt man auf das Amid der Tetramethylencarbonsäure Methylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man das *Acetyltetramethylen*, $C_4H_7 \cdot CO \cdot CH_3$; Kp_{750} 136–136,5°; $n^{18,5} = 1,4322$; $D.^{18}_4$ 0,9112; $D.^{20}_4$ 0,902. — *Semicarbason*, $C_7H_{13}ON_3$. Krystalle aus wss. A., F. 148—149° (korr.). — Bei der Reduktions des Ketons in Ä. mittels Na im CO_2-Strome wird das Methylcyclobutylcarbinol, $C_4H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, erhalten; Kp_{752} 144°; $D.^{18}_4$ 0,9075; $D.^{20}_4$ 0,8997; $n^{18,5} = 1,144\,51$. — *Phenylurethan*, $C_{12}H_{17}O_2N$. Krystalle aus 80%ig. A., F. 87,5 bis 88°. — Löst man das Carbinol in HJ (D. 1,96) und überläßt die Lsg. einige Stdn. sich selbst, so scheidet sich das entsprechende Jodid als Öl ab. Ohne dieses zu isolieren, wird zu dem Gemisch Eg. bis zur Lsg. des Öles u. dann Zinkstaub hinzugefügt, und das Ganze schließlich auf dem Wasserbade erwärmt. Das hierbei erhaltene *Äthyltetramethylen* (s. nebenst. Formel) sd. bei 72,2—72,5° (korr.), $D.^{18}_4$ 0,754; $D.^{20}_4$ 0,745, $n^{19,5} = 1,408$; reagiert nicht mit Br, konz. H_2SO_4 oder Permanganat in Ggw. von Soda. — Bei der Oxydation mit einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen HNO_3 (D. 1,5) u. HNO_3 (1,4) liefert der KW-stoff Bernsteinsäure. Andere Säuren, insbesondere Glutarsäure, lassen sich unter den Oxydationsprodd. nicht nachweisen. Die Oxydationsverhältnisse des KW-stoffes sprechen für seine Zugehörigkeit zur Cyclobutanreihe, während er hinsichtlich der Refraktion und Siedetemperatur große Ähnlichkeit mit dem Methylpentamethylen besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2431—34. 11/7. [20/6.] Moskau. Lab. f. organ. u. analyt. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.



N. Zelinsky und **A. Gorsky**, *Zur Kenntnis der isomeren Dihydrobenzole und des optisch-aktiven Dihydrotoluols*. Die Vff. teilen ihre Beobachtungen an den beiden Dihydrobenzolen und einem der Dihydrotoluole mit, unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften u. der Konstitution dieser Verbb. — Bei der Einw. von Chinolin auf trans-p-Dibromhexamethylen wird das von v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1840; LIEBIGs Ann. **278**. 75) beschriebene *Cyclohexadien-(1,4)*, C_6H_8 (I.), erhalten; Kp. 85,5° (korr.); $D.^{20}_4$ 0,8471; $D.^{15}_4$ 0,8519; $n_D^{20} = 1,4729$; Mol.-Refr.: gef. 26,50, ber. 26,83. Für den BAEYERschen KW-stoff gibt BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1066) die gleiche Mol.-Refr. an. Die Erniedrigung der Mol.-Refr. (0,3) ist dieselbe wie beim Bzl. — Das Dihydrobenzol ist durch die Neigung zur B. eines Tetrabromids (F. 188°) ausgezeichnet. Neben diesen entsteht bei unvollkommener Bromierung in Chf. ein

Digitized by Google

Dibromid (II.); Öl, Kp.$_{15}$ ca. 105°; erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen M., die bei gewöhnlicher Temperatur bis auf wenige Krystalle vom F. 95° sich wieder verflüssigt; liefert mit Br das Tetrabromid. — Bei der Einw. von Chinolin auf das o-Dibromhexamethylen (Kp.$_{12}$ 96°) wird das *Cyclohexadien-(1,3)* (CROSSLEY, Journ. Chem. Soc. London **83**. 503; C. **1903**. I. 1352), C_6H_8 (III.), erhalten; Kp. 80,5°; D.$^{15}_4$ 0,8423, D.$^{20}_4$ 0,8376; n_D^{20} = 1,47. Mol.-Refr.: gef. 26,66, ber. 26,83. Eine optische Exaltation wird bei diesem KW-stoff trotz der konjugierten Doppelbindungen nicht beobachtet. — Charakteristisch für diesen KW-stoff ist sein Verhalten gegen Br. Nur das erste Brommolekül wird leicht addiert. Es entsteht ein Dibromid, $C_6H_8Br_2$, das aus Lg. in Krystallen vom F. 99—100° erhalten wird u. wahrscheinlich mit dem Dibromid von CROSSLEY (F. 108—109°) identisch ist. — Mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Br gibt der KW-stoff in Lg. neben dem Dibromid ein Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$, das aus h. Lg. in prismatischen Polyedern vom F. 140 bis 141° (korr.) erhalten wird. Bei der Einw. von Brom in Chlf. auf das obige Dibromid wird kein Tetrabromid erhalten. — Die beiden oben beschriebenen KW-stoffe weisen ganz bestimmte Unterschiede auf. Für jeden ist nicht nur ein besonderes Tetrabromid, sondern, wie es scheint, auch besondere Dibromide eigentümlich. HARRIES (LIEBIGs ANN. **328**. 93. 105; C. **1903**. II. 244) und auch MARKOWNIKOW (LIEBIGs Ann. **302**. 30; C. **98**. II. 972) erwähnen ein fl. Tetrabromid, ohne Belege dafür zu geben. Ein solches Tetrabromid haben die Vff. nicht auffinden können. HARRIES sieht in seinen Beobachtungen eine Bestätigung der Ansichten von MARKOWNIKOW bezüglich der Konstitution der beiden Dihydrobenzole. Nach diesem sollte das feste Tetrabromid (F. 184—185°) dem Cyclohexadien-(1,3), das fl.(?) dem Cyclohexadien-(1,4) entsprechen. CROSSLEYs Unters., sowie die der Vff. nötigen, das Umgekehrte anzunehmen; es kommt also dem KW-stoff vom Kp. 85,5° die Konstitution I. und dem KW-stoff vom Kp. 80,5° die Formel III. zu, das Tetrabromid vom F. 188° entspricht dem KW-stoff I., das vom F. 140—141° dem KW-stoff III. — Die Vff. teilen einige colorimetrische Rkk. der beiden Cyclohexadiene mit, auf die hier verwiesen sei.

Das *Dibromid des 1-Methylcyclohexens-(3)*, $C_7H_{12}Br_2$ (IV.), wird aus dem optisch-aktiven 1-Methylcyclohexen-(3) durch Bromierung erhalten; Kp.$_{15}$ 107—108°; α_D = 33,2. — Bei der Einw. von Chinolin auf das Dibromid entsteht das *1-Methylcyclohexadien-(2,4)* (*optisch-aktives Dihydrotoluol*) (V.); Kp. 105,5—106° (korr.), D.$^{15}_4$ 0,8324;

I. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH:CH \\ | \qquad | \\ CH:CH—CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr \\ | \qquad\qquad | \\ CH:CH—CH_2 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH:CH \\ | \qquad | \\ CH_2\cdot CH:CH \end{matrix}$

IV. $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHBr \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CH:CH \\ | \qquad | \\ CH_2\cdot CH:CH \end{matrix}$

D.$^{20}_4$ 0,8274, n_D^{20} = 1,468; Mol.-Refr. 31,61, ber. 31,43. Derselbe KW-stoff entsteht neben *Methyläthoxycyclohexen* beim Erhitzen des obigen Dibromids mit wss.-alkoh. KOH im Rohr auf 130°; nach letzterem Verf. gewonnen, zeigt er das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = 57,48°. Es ist zu erwarten, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen zu einem stärker drehenden KW-stoff zu gelangen. Das Methylcyclohexadien nimmt in Chlf. nur ein Brommolekül auf; ein Tetrabromid konnte nicht erhalten werden. — *Methyläthoxycyclohexen*, $C_6H_9(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$; Kp.$_{710}$ 169°; D.$^{20}_4$ 0,8762; D.$^{22}_4$ 0,8746; n_D^{22} = 1,448, α_D = 18,56°. — Für eins der Dihydrotoluole, das von HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1166; C. **1902**. I. 1007) untersucht worden ist, hat dieser Autor (S. 58) neuerdings korrigierte Konstanten mitgeteilt und nachgewiesen, daß der von ihm erhaltene KW-stoff hauptsächlich aus 1-Methylcyclohexadien-(1,3) und 25% eines Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen besteht. Indem HARRIES aus seinen Zahlen für die

Digitized by Google

Mol.-Refr. ein Inkrement von 0,29 berechnet, meint er, daß das reine 1-Methylcyclohexadien-(1,3) ein bedeutend größeres Inkrement besitzen muß. — Die Vff. schreiben nun auf Grund seiner Bildungsweisen dem von ihnen erhaltenen KW-stoff die Konstitution des 1-Methylcyclohexadiens-(2,4) (V.) zu; dieser KW-stoff besitzt konjugierte Doppelbindungen und ist trotzdem optisch normal; an ihm wird kein Inkrement beobachtet. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß Cyclohexadien-(1,3) u. 1-Methylcyclohexadien-(2,4) in Anbetracht ihrer schwach ausgeprägten Fähigkeit, Tetrabromide zu bilden, und der verhältnismäßig trägen Oxydierbarkeit auch bicyclische Struktur besitzen können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2479—87. 11/7. [29/6.] Moskau. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Stadnikow, *Über die Bildung von Imino- und Nitrilosäuren.* Den Mechanismus der B. von Iminodicarbonsäuren hat man sich derart vorzustellen, daß zunächst durch Anlagerung des Oxynitrils an das Aminonitril eine Verb. vom Ammoniumtypus entsteht. Sie ist unbeständig und zerfällt alsbald in W. u. Iminonitril:

$$R\cdot CH(CN)\cdot NH_2 + HO\cdot CH(CN)\cdot R = R\cdot CH(CN)\cdot NH_2(OH)\cdot CH(CN)\cdot R = R\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot R + H_2O.$$

Die B. des Nitrilopropionitrils u. analoger Verbb. kann man sich derart denken, daß wiederum als Zwischenprod. eine Verb. vom Ammoniumtypus entsteht, die leicht W. abspaltet:

$$(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2 + CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN = (CH_3)_2CH\cdot NH(OH)[CH(CH_3)\cdot CN]_2 = (CH_3)_2CH\cdot N[CH(CH_3)\cdot CN]_2 + H_2O.$$

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 140—41. 11/3. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

G. Stadnikow, *Über die Synthese der Propioiminocycloheptancarbonsäure.* 21 g salzsaurer Cycloheptanaminocarbonsäureäthylester werden unter Kühlung im Kältegemisch mit 7 g KCN und 5 g Acetaldehyd versetzt. Das Gemisch wird dann 10 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Das Reaktionsprod. versetzt man hierauf mit rauchender Salzsäure, erhitzt u. destilliert dann im Wasserdampfstrom; es geht ein Gemisch von Kondensationsprodd. des *Suberons* u. *Suberols* über, wie auch die Analyse der bei der Hydrolyse entstehenden Gase beweist. Die zurückbleibende wss. Lsg. wird eingedampft; man extrahiert die Salze der organischen SS. mit A., verdampft denselben und behandelt die wss. Lsg. des Rückstandes der Reihe nach mit $Pb(OH)_2$ und H_2S. Man erhält in den einzelnen Fraktionen beim Krystallisieren *Cycloheptanaminocarbonsäure*, *Alanin* u. einen amorphen Rückstand von *Iminodipropionsäure*. — Das bei der Rk. zu erwartende *Produkt*, $C_2H_5OOC\cdot C_7H_{12}\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot CH_3$, war also bei der Einw. der Salzsäure aufgespalten worden.

Ein zweiter Vers. wurde in ähnlicher Weise angestellt, wie der erste, nur wurde 18 Stdn. geschüttelt und dann mit Ä. behandelt. Nach dem Sättigen der äth. Lsg. mit HCl erhält man das *Chlorhydrat des Nitriloesters* der *Propioiminocycloheptancarbonsäure*, $H_5C_2OOC\cdot C_7H_{12}\cdot NH(HCl)\cdot CH(CN)\cdot CH_3$, als feinkrystallinisches, in W. und h. A. ll. Pulver vom F. 141—143° (Zers.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure liefert die Verb. *Cycloheptanaminocarbonsäure*, aber kein Alanin. — Die nach dem Extrahieren mit Ä. verbleibende wss. Lsg. des anfänglichen Reaktionsprod. (zweiter Vers.) wird gleichfalls mit Salzsäure am Rückflußkühler behandelt. Die entweichenden Gase erwiesen sich als CO_2 und CO. Der wss. Rückstand wird im Wasserdampfstrom von den flüchtigen Prodd. befreit und enthält *Cycloheptanaminocarbonsäure*, *Alanin* und *Iminodipropionsäure*. Die im Wasserdampfstrom übergehenden Prodd. besitzen zum Teil Alkoholcharakter; jedoch gelang es nicht, sie näher zu unter-

Digitized by Google

suchen oder zu trennen. — Der zweite Vers. zeigt also, daß 1. als primäres Hauptprod. der Rk. der Nitriloester einer Iminosäure entsteht, 2. dieser bei der Hydrolyse in eine Amino- u. eine Oxysäure zerfällt. Die letztere kann noch weiter aufgespalten werden.

Die experimentellen Daten führen mithin zu den folgenden Vorstellungen. Zunächst entsteht in normaler Weise das Derivat einer Iminodicarbonsäure:

1. $HCl \cdot NH_2 \cdot C_7H_{13} \cdot COOC_2H_5 + KCN = NH_2 \cdot C_7H_{13}COOC_2H_5 + KCl + HCN$;
2. $CH_3CHO + HCN = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$;
3. $NH_2 \cdot C_7H_{13} \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN = H_5C_2OOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$.

Bei der Einw. von Salzsäure wird nicht nur die Nitrilgruppe verseift, sondern es tritt auch Spaltung des Moleküls ein:

1. $H_5C_2OOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN + 3H_2O = HOOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$;
2. $HOOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH + H_2O = HOOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$;
3. $HOOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH + H_2O = C_7H_{13}(OH) \cdot COOH + CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$;
4. $CH_3CH(OH) \cdot COOH = CH_3 \cdot CHO + H_2O + CO$;
5. $C_7H_{13}(OH) \cdot COOH = C_7H_{13}OH + CO_2$;
6. $C_7H_{13}(OH) \cdot COOH = C_7H_{12}O + H_2O + CO$.

Was die B. der Iminodipropionsäure anbelangt, so hält der Vf. den folgenden Reaktionsgang für den wahrscheinlichsten:

$C_2H_5OOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN + CH_3CH(OH) \cdot CN = C_2H_5OOC \cdot C_7H_{13} \cdot NH(OH) : [CH(CH_3)CN]_2 = C_7H_{13}(OH) \cdot COOC_2H_5 + CN \cdot (CH_3)CH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 142—50. 11/3. 1908. [Dez. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Philip Wilfred Robertson, *Die Schmelzpunkte der Anilide, p-Toluidide und α-Naphthalide der normalen Fettsäuren.* Die Reihe der FF. der Fettsäureamide läßt keine Regelmäßigkeit erkennen, auch wenn man die Glieder mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl gesondert betrachtet. Ebenso verhalten sich die Anilide und p-Toluide; doch liegen die Abweichungen der Schmelzpunktskurven in diesen beiden Reihen stets in entgegengesetzten Richtungen. Nimmt man nun die mittleren FF. der zusammengehörigen Amide und Anilide und die der Amide u. p-Toluidide, so wird der störende Faktor, es scheint dies das Fehlen der Symmetrie zu sein, zum großen Teil eliminiert, so daß schließlich die Kurve des Mittels der beiden abgeleiteten Reihen einen stetigen Verlauf mit dem Minimum bei der Caprinsäure zeigt. Bei den α-Naphthaliden verschwinden diese Unregelmäßigkeiten; die geraden Glieder haben das Minimum bei der Caprylsäure, die ungeraden bei der Pelargonsäure. — Eine Reihe von Aniliden, p-Toluididen und α-Naphthaliden wurde durch Erhitzen der Fettsäuren mit 1 Mol. des Amins im Rohr auf 160—190° während 8 bis 12 Stdn. neu dargestellt u. durch Krystallisieren aus verd. A. oder Ä. gereinigt. — *n. Caprylanilid*, $C_{14}H_{21}ON$, F. 57°. — *Pelargonanilid*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 57°. — *Caprinanilid*, $C_{16}H_{25}ON$, F. 61°. — *n. Undecananilid*, $C_{17}H_{27}ON$, F. 64°. — *Laurinanilid*, $C_{18}H_{29}ON$, F. 68°. — *n. Butyr-p-toluidid*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 74°. — *n. Valer-p-toluidid*, $C_{12}H_{17}ON$, F. 72°. — *n. Capron-p-toluidid*, $C_{13}H_{19}ON$, F. 75°. — *n. Heptyl-p-toluidid*, $C_{14}H_{21}ON$, F. 80°. — *n. Capryl-p-toluidid*, $C_{15}H_{23}ON$, F. 67°. — *Pelargon-p-toluidid*, $C_{16}H_{25}ON$, F. 81°. — *Caprin-p-toluidid*, $C_{17}H_{27}ON$, F. 80°. — *n. Undecan-p-toluidid*, $C_{19}H_{29}ON$, F. 67°. — *Laurin-p-toluidid*, $C_{19}H_{31}ON$, F. 81°. — *Myristin-p-toluidid*, $C_{21}H_{35}ON$, F. 93°. — *Palmitin-p-toluidid*, $C_{23}H_{39}ON$, F. 96°. — *Stearin-p-toluidid*,

Digitized by Google

$C_{25}H_{43}ON$, F. 98°. — *Propion-α-naphthalid*, $C_{13}H_{13}ON$, F. 116°. — *n. Butyr-α-naphthalid*, $C_{14}H_{15}ON$, F. 120°. — *n. Valer-α-naphthalid*, $C_{15}H_{17}ON$, F. 111°. — *n. Capron-α-naphthalid*, $C_{16}H_{19}ON$, F. 112°. — *n. Heptyl-α-naphthalid*, $C_{17}H_{21}ON$, F. 106°. — *n. Capryl-α-naphthalid*, $C_{18}H_{23}ON$, F. 95°. — *Pelargon-α-naphthalid*, $C_{19}H_{25}ON$, F. 91°. — *Caprin-α-naphthalid*, $C_{20}H_{27}ON$, F. 99°. — *n. Undecan-α-naphthalid*, $C_{21}H_{29}ON$, F. 92°. — *Laurin-α-naphthalid*, $C_{22}H_{31}ON$, F. 100°. — *Myristin-α-naphthalid*, $C_{24}H_{35}ON$, F. 105°. — *Palmitin-α-naphthalid*, $C_{26}H_{39}ON$, F. 106°. — *Stearin-α-naphthalid*, $C_{28}H_{43}ON$, F. 110°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 120. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1033—37. Juni. Oxford. Trinity College.) FRANZ.

Hugo Milrath, *Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin*. Bei dem Vers., aus einem sekundären asymm. Hydrazin das entsprechende Semicarbazid nach JAFFÉ (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **23**. 536; C. **97**. I. 503) durch Erwärmen mit Harnstoff in essigsaurer Lsg. darzustellen, erhielt Vf. nicht das erwartete Semicarbazid, sondern das Monoacetylprod. des sekundären Hydrazins. Bei der Wiederholung der entsprechenden Verss. von JAFFÉ und der Feststellung der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin beim Erwärmen von *Phenylhydrazin* mit Harnstoff in essigsaurer Lsg. erhielt Vf. folgende Resultate: Für die B. des Phenylsemicarbazids ist die Umsetzung des Harnstoffs in Ammoniumcyanat nötig. Das vorhandene Phenylhydrazin kann dann entweder mit diesem oder mit der Essigsäure reagieren; man erhält also je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen entweder nur Acetylphenylhydrazin oder nur Phenylsemicarbazid oder ein Gemisch beider Körper. Die B. von Phenylsemicarbazid wird in wss. Harnstofflagg. durch Erhöhung der Temp., durch längere Erwärmungsdauer und durch eine größere Harnstoffkonzentration bedingt. Arbeitet man nach JAFFÉs Vorschrift, so erhält man entweder Acetylphenylhydrazin oder ein Gemisch von Phenylsemicarbazid u. Acetylphenylhydrazin, doch sind die Ausbeuten nicht so groß, wie die von jenem erhaltenen. — Die Acetylierung des Phenylhydrazins wird nach 3-stdg. Erwärmungsdauer auf dem Wasserbade partiell noch erreicht, wenn die Essigsäure 7%ig. und in der dem Phenylhydrazin äquivalenten Menge vorhanden ist.

Harnstoffreicher *Hunde-* und *Katzenharn* liefert erst nach 4—5-stdg. Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure sicher Phenylsemicarbazid; auch aus normalem *Menschenharn* kann man Semicarbazid erhalten, wenn man mindestens 5 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 337—50. 25/5. [5/3.*] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutsch. Univ.) BUSCH.

Guido Goldschmiedt, *Bemerkungen zu K. Michaelis' Abhandlung: Über einige Bildungsweisen von Triazanen*. (Vgl. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1427; C. **1908**. I. 2092.) Vf. führt aus, daß die durch Erhitzen von Benzylphenylhydrazin mit Harnstoff von MINUNNI (Gaz. chim. ital. **27**. II. 242; C. **97**. II. 899, bei MICHAELIS falsch zitiert) dargestellte Substanz, und auch die sämtlichen von MICHAELIS aus as-Benzylphenylhydrazin erhaltenen u. für *Diphenyldibenzyltriazan* gehaltenen Präparate nichts anderes sind als *Benzalbenzylphenylhydrazon*, das rein bei 111° schm. (MINUNNI, Gaz. chim ital. **22**. II. 223; C. **93**. II. 909) und das in käuflichen, als rein bezogenen Präparaten von as-Benzylphenylhydrazin als Verunreinigung vorkommt (vgl. OFNER, Monatshefte f. Chemie **25**. 593 und **26**. 1169; C. **1904**. II. 1293 und **1905**. II. 1668). — Das von MICHAELIS als *Triphenylbenzyltriazan* beschriebene Prod. hält Vf. für *Benzaldiphenylhydrazon*. — Auch die mitgeteilten Verss. zur Darst. des Benzylphenylsemicarbazids stimmen nicht mit den Erfahrungen des Vf. überein; über diesbezügliche, von OFNER (l. c.) begonnene

Digitized by Google

Unterss. berichtet MILRATH in nachstehender Mitteilung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1862—64. 13/6. [16/5.] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutsch. Univ.) BUSCH.

Hugo Milrath, *Über die Einwirkung von as. Benzylphenylhydrazin auf Harnstoff.* Vf. hat beim Erhitzen von 1 Mol. frisch dargestelltem, reinem *as. Benzylphenylhydrazin* mit 1 Mol. *Harnstoff* auf 175° das *Benzylphenylsemicarbazid*, $C_{14}H_{15}N_3O$, erhalten; F. 139—140° (MICHAELIS gibt 103° an, vergl. vorstehendes Referat); Ausbeute ca. 75% der Theorie; dasselbe wurde auch aus as. Benzylphenylhydrazin und Kaliumcyanat erhalten; es ist am besten durch Lösen in wenig Chlf. und Ausfällen mit Ä. zu reinigen; durch Umkrystallisieren aus Bzl. wird es nicht leicht rein erhalten; das nach den Angaben von MICHAELIS dargestellte Prod. schmolz zuerst gegen 92°; der F. stieg aber auf 136—138° nach der Reinigung auf die angegebene Methode. Das Benzylphenylsemicarbazid zeigt mit konz. H_2SO_4 u. etwas $FeCl_3$ eine himbeerrote Färbung; es ist ll. in A., Bzl., Pyridin, Aceton, Essigester, unl. in Lg. u. W. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Zers. *Diacetylbenzylphenylhydrazin*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$; dies entsteht auch durch $^3/_4$-stdg. Kochen von Essigsäureanhydrid mit as. Benzylphenylhydrazin. F. 128°, glänzende Nadeln; ll. in A. und Bzl., fast unl. in Lg.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Harnstoff mit 2 Mol. reinem as. Benzylphenylhydrazin auf 175° oder beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Phenylbenzylsemicarbazid und freiem as. Benzylphenylhydrazin bei einer Temp. bis zu 180° erhielt Vf. das *Diphenyldibenzylcarbazid*, $C_{27}H_{28}ON_4 = (C_6H_5)(C_7H_7)N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$, F. 169° (MICHAELIS schreibt seinem entsprechenden Körper die Konstitution eines Diphenyldibenzyldiaminobiurets zu); l. in A., Bzl., h. Eg.; wl. in Ä., unl. in Lg., W. und KOH, zeigt mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ eine himbeerrote Färbung und bleibt nach $^1/_2$-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. — Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches von as. Benzylphenylhydrazin u. Harnstoff bis auf 270° resultierte unabhängig von den molekularen Mengenverhältnissen innerhalb der Grenzen 2:1 und 1:2 eine *Verb.* $C_{14}H_{12}N_2O$, die auch beim Erhitzen von Benzylphenylsemicarbazid oder Dibenzyldiphenylcarbazid für sich entsteht; aus Ä. umkrystallisiert, dann durch Lösen in Bzl. und Fällen mit Lg. gereinigt, schm. sie bei 167—168°; sie ist ll. in A., Bzl. und w. Ä.; l. in h. W. und h., verd. SS., ll. in k., verd. KOH; sie ist nicht identisch mit dem vorhergehend beschriebenen Körper. Bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit der 8—10-fachen Menge Essigsäureanhydrid liefert sie ein Monoacetylprod., Krystalle aus Bzl. oder A., F. 81—82°, beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. ein Monobenzoylderivat, breite, glasglänzende Nadeln aus A., F. 82°, mit Dimethylsulfat u. Lauge ein Methylprod., das durch eine Kältemischung von fester CO_2 und Aceton krystallinisch erhalten wurde, in Bzl., Ä. und Chlf. l. und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1865—69. 13/6. [16/5.] Prag. Chem. Lab. der K. K. Deutschen Univ.) BUSCH.

Julius Troeger und **Bernhard Lindner**, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der arylsulfonierten Acetonitrile. I. Über die Einwirkung von Alkylhalogenen auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime und Thioacetamide.* (Vgl. TROEGER mit HILLE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 225; mit VOLKMER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 236; mit VASTERLING, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 323; C. 1905. I. 1134. 1136; II. 1784.) Dem Radikal RSO_2 kommt nicht nur eine ähnliche Wrkg. zu wie der Gruppe RCO_2 oder RCO, sondern auch wie dem Phenyl, denn die arylsulfonierten Acetonitrile, $RSO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, verhalten sich HNO_2 und aromatischen Aldehyden gegenüber ähnlich dem Benzylcyanid. — Arylsulfonierte Thioacetamide werden wie die Arylsulfonaceto-

Digitized by Google

nitrile von Alkalilaugen gelöst und aus solchen Lagg. durch schwächere (CO_2) oder stärkere (HCl) SS. wieder gefällt. In diesen Thioacetamiden sind aber nicht mehr die H-Atome der CH_2-Gruppe durch Alkali ersetzt und die Alkalilöslichkeit bedingend, sondern es ist Alkalien gegenüber die Pseudoform $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SH) : NH$ wirksam, in welcher der H der SH-Gruppe durch Alkalimetall austauschbar ist. Das ist bewiesen einesteils durch die Unlöslichkeit von arylsulfonierten Acetamiden, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, in Alkali, andererseits dadurch, daß die Alkalisalze der Thioamide mit Benzylchlorid unter Spaltung der wahrscheinlich zunächst entstehenden Benzyläther und B. von Benzylsulfid $(C_6H_5CH_2)_2S$, reagieren.

Die Vff. wollten nunmehr die Frage entscheiden, inwieweit die arylsulfonierten Äthenylamidoxime, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOH$, sowie die arylsulfonierten Thioacetamide, $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SH) : NH$, zur Salz- und Ätherbildung befähigt sind. Die Verss. lehren, daß bei Amidoximen Salzbildung, d. h. Ersatz von H durch Na, nur dann eintritt, wenn der basische Charakter der NH_2-Gruppe durch den Eintritt eines elektronegativen Substituenten in den Benzolkern der Arylsulfogruppe abgeschwächt wird. Andernfalls tritt wohl Salzbildung ein, führt aber nicht zu einem einheitlichen Na-Salz, sondern infolge von hydrolytischer Spaltung zu einem Gemisch von solchem u. freiem Amidoxim. So entsteht ein Salz von *p-Brombenzolsulfonäthenylamidoxim*, $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot CH_2(NH_2) : NONa$, analysenrein, nicht aber ein solches von *p-Tolylsulfonäthenylamidoxim*, $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2(NH_2) : NOH$. Der basische Charakter dieser Amidoxime tritt zutage durch die Löslichkeit in Mineralsäuren (der Eintritt eines stark elektronegativen Substituenten in den Benzolkern scheint die Löslichkeit in HCl zu erschweren) und B. von Acetylverbb. (auch bei den Äthern). Im Gegensatz zu der nur vereinzelten B. von Na-Salzen läßt sich der H der NOH-Gruppe in allen geprüften Amidoximen durch Alkyl ersetzen. Umgekehrt gelingt es bei den Thioacetamiden leicht, Na-Salze zu bereiten, dagegen erfolgt beim Ersatz des Na durch Alkyle eine Spaltung unter B. von Alkylsulfid, das einzuführende Radikal entzieht dem Thioacetamid den Schwefel.

Experimenteller Teil. *p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim*, Na-Salz; aus der absol. alkoh. Lsg. des Amidoxims, der berechneten Menge $NaOC_2H_5$ und Ä.; gelblichrotes, voluminöses Salz. — Äther der Amidoxime: *Phenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{15}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; aus Phenylsulfonäthenylamidoxim (F. 158°) in absol. A., Benzylchlorid und Na-Äthylat; weiße Blättchen (aus Alkohol), F. 114°. — *p-Chlorphenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{15}H_{15}O_3N_2ClS = ClC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; aus p-Chlorphenylsulfonäthenylamidoxim (F. 202°); weiße Nadeln, F. 114°. — *p-Bromphenylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{15}H_{15}O_3N_2BrS = BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; weiße Nadeln, F. 132–133°; entsteht aus *p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxim* (F. 202°). — *p-Jodphenylsulfonäthenylamidoxim*, $C_{15}H_{15}O_3N_2JS = JC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; weiße, zarte Nadeln (aus A.), F. 165°. — *p-Tolylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{16}H_{18}O_3N_2S = CH_3C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; aus *p-Tolylsulfonäthenylamidoxim* (F. etwa 198° unter Zers.); weiße Prismen (aus A.), F. 93°. — *α-Naphthylsulfonäthenylamidoximmethyläther*, $C_{12}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOCH_3$; aus α-Naphthylsulfonäthenylamidoxim (Zersetzungspunkt 206°) mit Methyljodid und Na-Äthylat in absol. alkoh. Lsg.; weiße Krystalle (aus A.), F. 137°. — *α-Naphthylsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{19}H_{18}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 162°. — *β-Naphthylsulfonäthenylamidoximmethyläther;* aus dem bei 177° unter Zers. schm. β-Naphthylsulfonäthenylamidoxim; sandiges, gelbliches Pulver (aus A.), F. 159° unter Zers. — *β-Naphthylsulfonäthenylamidoxim;* weiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 129°. — *o-Anisolsulfonäthenylamidoximbenzyläther*, $C_{16}H_{18}O_4N_2S = CH_3OC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; aus *o-Anisolsulfonäthenylamidoxim* (F. 160°); weiße, nadelförmige Krystalle (aus A.), F. 94°. —

Digitized by Google

p-Phenetolsulfonäthenylamidoximbenzyläther, $C_{17}H_{20}O_4N_2S$ = $C_2H_5OC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NOC_7H_7$; kurze, derbe Nadeln, F. 130°.

Einw. von Essigsäureanhydrid auf arylsulfonierte Äthenylamidoxime sowie deren Benzyläther. Wurden Amidoxime in Chlf. oder CCl_4 mit Chlorkohlensäureester ohne kondensierendes Agens behandelt, so blieb im indifferenten Lösungsmittel das Amidoximchlorhydrat als krystallinischer Nd. suspendiert, während das Kondensationsprod. des Amidoxims mit Chlorkohlensäureester sich in Chlf. oder CCl_4 gelöst befindet. Derartige Salze werden schon beim Erhitzen mit W. in Amidoxim und S. gespalten. — *Acetylverb. des p-Phenetolsulfonäthenylamidoximbenzyläthers*, $C_{19}H_{22}O_5N_2S$ = $C_2H_5OC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOC_7H_7)$; weiße, büschelförmig gruppierte Nadeln (aus wenig A.), F. 115°, sll. in A., unl. in W. — *Acetylverb. des p-Bromphenylsulfonäthenylamidoxims*, $C_{10}H_{11}O_4N_2BrS$ = $BrC_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOH)$; kleine, quadratische Krystalle (aus Essigester), F. 193° unter Zers. — *Acetylverbindung des p-Tolylsulfonäthenylamidoxims*, $C_{11}H_{10}O_4N_2S$ = $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(NHCOCH_3)(NOH)$; weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 186°, zwl. in A., beim Umkrystallisieren aus A. erfolgt eine geringe Abspaltung von Essigsäure. — *Na-Salz des Phenylsulfonthioacetamids*, $C_8H_8O_2NS_2Na$ = $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SNa) : NH$; aus dem Thioacetamid in absol. A. u. Na-Äthylat u. Ä.; weiße, sich bald gelbbraun färbende, voluminöse Fällung; l. in W. und h. A. unter Spaltung. — Ferner stellten die Vff. in analoger Weise her das *Na-Salz des p-Tolylsulfonthioacetamids*, $C_9H_{10}O_2NS_2Na$, u. das *Na-Salz des β-Naphthylsulfonthioacetamids*, $C_{12}H_{10}O_2NS_2Na$, welche den Phenylverbb. in ihren Eigenschaften gleichen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 1—20. 1/6. Pharm.-chem. Lab. d. hersogl. techn. Hochschule Braunschweig.) BLOCH.

Marcel Guerbet, *Über drei neue primäre Alkohole, entstanden durch Kondensation des Natriumbenzylats mit Propyl-, Butyl- und Isoamylalkohol.* Der durch Erhitzen von Natriumbenzylat mit Propylalkohol auf 220° entstehende Alkohol $C_{10}H_{14}O$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 298; C. **1908**. II. 1388) ist der *Methylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, farblose, ölige Fl. von schwach fliederähnlichem Geruch, Kp. 244—246° (korr.), $D.^{20}_0$ 0,9841, liefert bei der Oxydation Methylbenzylessigsäure. *Phenylurethan*, farblose Nadeln aus A., F. 62—63°. *Acetat*, farblose Fl., Kp. 260—262° (korr.). — *Äthylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2OH$, aus Natriumbenzylat und Butylalkohol bei 220°, farblose, ölige Fl., Kp. 258—261° (korr.), $D.^{20}_0$ 0,9780, gleicht im Geruch dem vorhergehenden Alkohol, liefert bei der Oxydation Äthylbenzylessigsäure. *Acetat*, Kp. 275—276° (korr.). — *Benzylamylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_{10}OH$, aus Natriumbenzylat und Isoamylalkohol, farblose, ölige Fl., Kp. 272—274° (korr.), $D.^{20}_0$ 0,9687, ist seiner Konstitution nach höchst wahrscheinlich der *Isopropylbenzyläthylalkohol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2OH$. *Acetat*, Kp. 279—281° (korr.). Liefert bei der Oxydation mittels KOH bei 230° *Benzylvaleriansäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, farblose, ölige, baldrianartig riechende Fl., Kp. 305—308° (korr.). Das K-Salz bildet farblose, schwer von der Mutterlauge zu trennende Nadeln. $(C_{12}H_{15}O_2)_2Ba$, Nadeln aus 80%ig. A., sll. in W. $C_{12}H_{15}O_2Ag$, lichtempfindlicher Nd., fast unl. in W. *Äthylester*, Fl. von starkem Fruchtgeruch, Kp. 274—276° (korr.). *Chlorid*, farblose Fl., $Kp._{22}$ 156—158° (korr.). *Amid*, farblose Nadeln aus W., F. 94—95°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1405—7. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Schmidt, *Über Anisalchlorid.* Die Mitteilung von HOERING und BAUM (S. 162) veranlaßt den Vf., über Darst. und Eigenschaften des *Anisalchlorids*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, zu berichten. Es wird erhalten wenn man 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in absol. Ä. mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 oder 1 Mol.-Gew. des Aldehyds mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in Bzl. kocht. Das Dichlorid ist

Digitized by Google

ein Öl von aromatischem Geruch; erstarrt in einer Kältemischung, schm bei ca. 20°; $Kp._{18}$ 130—132°; $Kp._{14}$ 134°; zers. sich beim Stehen; wird durch W., sowie durch alkoh. KOH unter B. von Anisaldehyd verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2331 bis 2332. 11/7. [25/6.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Thomas Stewart Patterson und **Andrew Mc Millan**, *Die polarimetrische Untersuchung intramolekularer Umwandlungen von inaktiven Substanzen.* (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2564; C. **1907**. II. 437.) Die polarimetrische Unters. der Umwandlung des *Piperonal-syn-oxims* in *Weinsäureäthylester* ergibt, daß die Geschwindigkeit der Rk. von der Reinheit des aktiven Indicators abhängt, und zwar in einem häufiger destillierten Ester geringer ist als in einem weniger oft destillierten. In sehr reinem Ester kann die Geschwindigkeit so klein werden, daß die Messungen zu lange Zeit beanspruchen. Hieraus folgt aber, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten einer Substanz in verschiedenen Medien nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, und daß man vergleichbare Werte für verschiedene Substanzen nur in derselben Probe eines Esters erhält. Die Geschwindigkeit nimmt ferner mit der Temperatur in Übereinstimmung mit der VAN'T HOFFschen Formel stark zu. — Für *p-Jodbenz-syn-aldoxim* in Weinsäure-n.-propylester wurde $1000\,k^{30} = 0{,}363$ gefunden. — Die Geschwindigkeit der Umwandlung des *ω-Isonitrotoluols* (Phenylisonitromethan) in Weinsäure-n.-propylester ist $1000\,k^{19{,}5} = 2{,}59$. — Schließlich wird gezeigt, daß man auch die Isomerisation von *Ammoniumthiocyanat* und *Thioharnstoff* und die von *Ammoniumcyanat* und *Harnstoff* polarimetrisch verfolgen kann. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 135. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1041 bis 1051. Juni. Glasgow. Univ.) FRANZ.

Mech, *Über die Kondensationsprodukte der o- und p-Nitrobenzylchloride mit Acetylaceton.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 751; C. **1907**. I. 245.) *Semicarbazon des p-Nitrophenylbutanons*, weißes Pulver, F. 198,5°, unl. in W., swl. in A., l. in den SS. — *p-Aminophenylbutanon*, gelbe, sehr hygroskopische Krystallmasse, F. 195° unter Zers., l. in den SS., sll. in A. u. Ä. *Semicarbazon*, farblose Krystalle, F. 153° unter Zers., unl. in W., wl. in A., l. in den SS. — Bei der Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Acetylaceton entsteht neben dem Di-o-nitrobenzylacetylaceton ein fl. Harz, in welchem *o-Nitrophenylbutanon* enthalten ist, da es bei der Einw. von Hydroxylamin und Semicarbazid das entsprechende Oxim, bezw. Semicarbazon liefert. *Oxim* des o-Nitrophenylbutanons, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, farblose Krystalle, F. 97°, ll. in A., l. in HCl. *Semicarbazon*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, weißes Pulver, F. 169—170°, unl. in W. u. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1409—11. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Oxydation des Eugenols durch das oxydierende Enzym der Pilze und durch Eisenchlorid; Bildung von Dehydrodieugenol.* Zur Oxydation des Eugenols löst man 5 g des letzteren in 20 ccm A., gießt die Lsg. in 10 l W., schüttelt kräftig, filtriert, versetzt das Filtrat mit 10 ccm eines Glycerinauszuges von Russula delica (2 Teile Glycerin auf 1 Teil frischen Pilz) und leitet durch die Fl. einen kräftigen Luftstrom. Nach 2—3 Tagen ist die Oxydation beendigt. — Das gleiche Prod., das *Dehydrodieugenol*, $C_{20}H_{22}O_4$, erhält man innerhalb 24 Stunden, wenn man den Pilzauszug durch 20 ccm offizineller Eisenchloridlsg., D. 1,26, ersetzt; das Hindurchleiten von Luft ist hier natürlich überflüssig. Das Rohprod. wird in beiden Fällen durch Auflösen in 95%ig. A., Fällen der Lsg. mit W. u. Umkrystallisieren des Nd. aus 50%ig. A. gereinigt. Ausbeute 20—25% des Eugenols. Farblose, mkr. Tafeln von charakteristischem Aussehen, F. 105—106° (korr.), unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. und verd. Alkalilaugen; die alkoh.

Digitized by Google

Lsg. wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — *Diacetylderivat*, $C_{24}H_{36}O_8$, kleine, weiße Prismen, F. 91—92°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., reduziert wss. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *Dibenzoylderivat*, $C_{34}H_{36}O_8$, farblose, mk. Nadeln, F. 170—171° (korr.), unl. in W., swl. in k. A., l. in Ä., Bzl. und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1413—15. [29/6.*]; Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 49—54. 16/7.) DÜSTERBEHN.

William Henry Perkin, jun. und **William Jackson Pope**, *Versuche zur Synthese der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. **1906**. II. 236.) Zur Darst. von *1-Methylcyclohexyl-4-carbinol* läßt man die Lsg. von 30 g 1-Methylcyclohexan-4-carbonsäureäthylester in 150 ccm A. zu 30 g Natrium in erbsengroßen Stücken fließen, das auf 80° erwärmt ist; man steigert die Temperatur auf 130°, löst noch vorhandenes Na in A., verdünnt mit W. und zieht mit Ä. aus; $C_8H_{16}O$, Fl., $Kp._{755}$ 197—198°. — *1-Methylcyclohexyl-4-carbinylbromid* entsteht aus dem Carbinol, wenn man dessen Lsg. im doppelten Volumen einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. erst 2 Stdn. auf 100° und dann 1 Stde. auf 120° erhitzt; man verdünnt dann mit W. und zieht mit Ä. aus; $C_8H_{15}Br$, Öl, $Kp._{150}$ 135—137°, destilliert auch unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. — *1-Methylcyclohexyl-4-essigsäure* kann aus dem Bromid über das Cyanid oder durch Einw. von Magnesium u. CO_2 erhalten werden; am besten aber reduziert man β-Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure (s. unten), in A. gel., mit Essigsäure und Mg-Spänen unterhalb 35°, destilliert das Prod. mit Dampf, neutralisiert das Destillat mit Na_2CO_3, oxydiert mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung, filtriert, engt ein und säuert an; $C_9H_{16}O_2$ bildet farblose Tafeln aus verd. Ameisensäure, F. 73—74°, ll. in organischen Mitteln, fast unl. in k. W. Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_{15}O_2$, weißer, schnell krystallinisch werdender Nd. — Zur Bromierung vermischt man 3,5 g der S. im Einschlußrohr mit 5 g PCl_5, fügt nach beendeter Rk. 4 g Brom hinzu und erhitzt das nun geschlossene Rohr 10 Stdn. in sd. W.; das Prod. wird mit 3 Volumina Ameisensäure (D. 1,22) 1 Stde. lang erhitzt u. die *α-Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure*, $C_9H_{15}O_2Br$, mit W. gefällt; Blättchen aus Ameisensäure, F. 78°. — *α-Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäureäthylester*, $C_{11}H_{19}O_2Br$, entsteht bei 3-tägigem Stehen der Lsg. der S. in 10%ig. alkoh. H_2SO_4; fast farbloses Öl. — *β-Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure*, $C_9H_{15}O_2Br$, erhält man beim Auflösen der β-Oxymethylcyclohexylessigsäure in rauchender HBr oder nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **353**. 284; C. **1907**. II. 236) aus Methylcyclohexylidenessigsäure und HBr, Prismen aus PAe., F. 87°. — *α-Oxy-1-methylcyclohexylessigsäure*, $C_9H_{16}O_3$, aus der α-Bromsäure bei ½-stünd. Kochen mit wss. Na_2CO_3 oder KOH, farblose Tafeln aus Ä., F. 148°, wl. in k. W., etwas l. in sd. W.; wird durch kons. H_2SO_4 bei 40° unter CO-Entw., bei 60—70° unter SO_2-Entw. zers. Silbersalz $Ag \cdot C_9H_{15}O_3$, weißer Nd. — *1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_2$, entsteht bei 3-stünd. Digerieren von 25 g α-Brommethylcyclohexylessigester mit 70 g Diäthylanilin; man löst das Prod. in Ä. und wäscht die Lsg. mit HCl; farbloses Öl, $Kp._{100}$ 156—158°; bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH erhält man *1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (?)*, $C_9H_{14}O_2$, Krystalle aus Ameisensäure, F. ca. 70°, erweicht schon bei ca. 63°, ll., in Bzl., PAe., fast unl. in k. W.; enthält, auf diesem Wege dargestellt, stets 1-Methylcyclohexyl-4-essigsäure. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 145. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1075—85. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

F. Rochussen, *Campher, ätherische Öle und Riechstoffe.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1501—6. 10/7. 1547—56. 17/7. [8/5.].) BLOCH.

Digitized by Google

A. E. Tschitschibabin, *Über das p-Benshydryltetraphenylmethan.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4709; C. **1905**. I. 366) vor einiger Zeit gezeigt hat, ist der von ULLMANN u. BORSUM, sowie von GOMBERG als Hexaphenylmethan beschriebene KW-stoff als *Benshydryltetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4CH(C_6H_5)_2$ aufzufassen. Für die gegenseitige Stellung der Triphenylmethyl- und der Benshydrylgruppe wurde in Analogie mit bekannten Kondensationsrkk. die p-Stellung angenommen. Durch Synthese des KW-stoffes weist der Vf. die Richtigkeit seiner Voraussetzung nach. Das aus Benzoylchlorid und Triphenylmethan gewonnene *p-Bensolyltriphenylmethan* gibt mit Phenylmagnesiumbromid das *p-Benshydryltriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Aus diesem oder dem entsprechenden Chlorid wird mittels Anilinhydrochlorid in essigsaurer Lsg. das salzsaure *Amino-p-benshydryltetraphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, HCl erhalten, aus dem sich durch Diazotieren und Reduktion der Diazoverb. der obige KW-stoff gewinnen läßt.

Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3969; C. **1907**. II. 1844) kurz mitgeteilt hat, wird das *p-Bensyltriphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzoylchlorid und Triphenylmethan in CS_2 in Ggw. von $AlCl_3$ erhalten. Auf die jetzt mitgeteilte ausführliche Darstellungsvorschrift für dieses Keton muß hier verwiesen werden. Das Keton wurde aus Bzl. in farblosen Krystallen vom F. 164° erhalten, die sich an der Luft gelblich färben. Aus h. Eg. schieden sich bisweilen Krystalle aus, die bei 150° zunächst schm., dann wieder erstarren und schließlich den F. 164° zeigten; in ihnen scheint eine zweite Modifikation vorzuliegen. — Kocht man eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid mit p-Benzoyltriphenylmethan, so erhält man das *p-Benshydryltriphenylcarbinol*. Das rohe Carbinol scheidet sich aus Bzl. in benzolhaltigen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus CS_2 bei 92 bis 93° schm., bei höherer Temp. das Krystallbenzol unter Orangefärbung verlieren. Es ist ll. in h. Bzl., Essigester und A. Aus letzterem wird es in farblosen, benzolfreien Krystallen vom F. 135—137° erhalten. — *Äthyläther*, $C_{34}H_{30}O$, aus dem Carbinol und A. in Ggw. von Acetylchlorid; Krystallpulver aus Essigsäureamylester oder Bzl., prismatische Krystalle aus Essigester, F. 186°; ll. in h. Bzl. und Essigsäureamylester, sll. in k. Bzl., h. Essigester und h. Eg. — Beim Durchleiten von HCl durch die Eg.-Lsg. des Äthers oder des Carbinols, sowie bei der Einw. von Acetylchlorid auf den Äther oder das Carbinol wird das *Chlorid* $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$, erhalten. Farbloses Krystallpulver, F. ca. 142° unter Zers. l. in h. Eg., gibt mit W. das Carbinol. — *Bromid*, $C_{32}H_{25}Br$, aus dem Äther durch HBr in Eg. Krystallpulver, F. ca. 140°, wl. in Essigsäure.

Kocht man eine Eg.-Lsg. des Chlorids mit salzsaurem Anilin, so erhält man das *Amino-p-benshydryltetraphenylmethan*, das über das saure Sulfat gereinigt wird; Krystallpulver aus Essigester + PAe., F. 195—198° unter Zers., sll. in Bzl., Eg., Essigester. — HCl-Salz, in W. swl. — $C_{32}H_{31}N \cdot H_2SO_4$. Nadeln aus h. Eg. + wenig H_2SO_4, F. 194—196° unter Zers. — Das aus dem sauren Sulfat in Eg. + konz. H_2SO_4 durch Amylnitrit erhaltene Diazoniumsulfat ist nicht explosiv, zers. sich bei 120° und gibt mit Dimethylamin und β-Naphthol rote Farbstoffe. — Beim Kochen des Diazoniumsulfats mit A. wurde ueben einer Verb. von 184° das *p-Benshydryltetraphenylmethan* erhalten; Krystalle aus Essigsäureamylester, F. 227°; ll. in Bzl. und Essigsäureamylester. Der KW-stoff erwies sich nach seinen Eigenschaften und denjenigen seiner Derivate (Bromid, Carbinol) als identisch mit dem KW-stoff von ULLMANN und BORSUM. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2421—28. 11/7. [22/6.].)

SCHMIDT.

Ladislaus von Szathmáry de Szachmár, *Die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des Diphenylaminblaues und Triphenylpararosanilinchlorhydrats.* Es wurde die Löslichkeit der genannten beiden Farbstoffe in Methyl-, Äthyl- u. Amyl-

Digitized by Google

alkohol und in Aceton und Anilin bestimmt. *Diphenylaminblau* löst sich bei 23° in CH_3OH zu 0,385%, in Äthylalkohol zu 0,23%, in Amylalkohol zu 0,049%, in Aceton zu 0,177%, in Anilin zu 0,395%. *Triphenylpararosanilinchlorhydrat* löst sich bei 23° in CH_3OH zu 0,447%, in Äthylalkohol zu 0,285%, in Amylalkohol zu 0,11%, in Aceton zu 0,19%, in Anilin zu 0,518%. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 215. 1/7. Budapest.) HENLE.

H. Duval, *Untersuchungen über die Bisazokörper*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1222; C. **1907**. II. 406.) Die o-Diaminoderivate der Diphenylmethan-p,p-dicarbonsäure, des Diphenylmethan-p,p-dinitrils und des p,p-Diacetyldiphenylmethans bilden wie der o,o-Diaminodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäureäthylester bei der Einw. von HNO_2 ausschließlich Bisazokörper, während aus HNO_2 u. den o-Diaminoderivaten des Diphenylmethans und Diacetyldiaminodiphenylmethans ein Gemisch von Phenol u. Bisazoverb. von wechselnder Zus. entsteht. — *Bisazodiphenylmethandicarbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot COOH$, in krystallinischer Form erhalten durch Auflösen des Reaktionsprod. in Pyridin und Trocknen des resultierenden, in Pyridin swl., in W. ll. Pyridinsalzes bei 120°, F. oberhalb 300°, unl. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin. — *Bisazodiphenylmethandinitril*, $CN \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot CN$, Krystalle aus Pridin, F. oberhalb 350°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, swl. in Pyridin. — *Bisazodiacetyldiphenylmethan*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, lebhaft gelbe Krystalle aus Pyridin, sers. sich gegen 300°, wl. in Eg., Pyridin und Xylol, unl. in Alkohol und Äther. — *Bisazodiacetyldiaminodiphenylmethan*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, rote Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 300°, swl. in Eg. und Pyridin, unl. in Ä. u. Chlf. — Der Eintritt elektronegativer Gruppen in den Diphenylmethanring scheint demnach die B. der Bisazokörper zu begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1407—9. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke und **C. Loring Jackson**, *Rosocyanin*. SCHLUMBERGER (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **5**. 194) hat zuerst Darst. und Eigenschaften der bei der *Einw. von Borsäure und einer starken S. auf Curcumin* in alkoh. Lsg. entstehende Verb. beschrieben und hat diese wegen der zinnoberroten Färbung ihrer Lsg. und der blauen Färbung ihrer Salze *Rosocyanin* genannt. SCHLUMBERGER sowohl wie IVANOW-GAJEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**. 194) haben festgestellt, daß die Verb. kein B enthält. SCHLUMBERGER hat das Rosocyanin nicht analysiert, IVANOW-GAJEWSKI konnte aus den erhaltenen Zahlen (weil von sehr unreinem Curcumin ausgegangen wurde) keine befriedigende Formel berechnen.

Vff. haben durch Erhitzen von reinem *Curcumin* mit Bor- und Schwefelsäure in alkoh. Lsg. Rosocyanin dargestellt. Die Angabe der früheren Autoren, daß Rosocyanin kein B enthält, wurde bestätigt gefunden. Die Zus. der Verb. entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_4$. Rosocyanin ist demnach isomer mit dem Curcumin (vgl. JACKSON u. CLARKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1712; **39**. 2269; C. **1905**. II. 1096; **1906**. II. 432). Während Curcumin zwei Reihen von Salzen, $C_{14}H_{13}O_4M$ und $C_{14}H_{12}O_4M_2$, bildet, konnte beim Rosocyanin nur ein Alkalisalz, $C_{14}H_{13}O_4M$, erhalten werden. Daraus ist zu schließen, daß eine der beiden OH-Gruppen des Curcumins an der Rosocyaninbildung teilnimmt. Daß dies die schwächer saure OH-Gruppe ist, geht daraus hervor, daß auch der Monomethyläther, der aus dem mit K_2CO_3 erhaltenen K-Salz des Curcumins entsteht, die Rosocyaninrk. gibt. Dieses *Monomethylroso-*

Digitized by Google

cyanin bildet, wie zu erwarten, keine Salze. Daß das stärker saure OH des Curcumins sich am Benzolring befindet, d. h. das Vanillinhydroxyl ist, ist daraus zu schließen, daß bei der Oxydation von Monomethylcurcumin *Veratrinsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$, gebildet wird. Das schwächere, an der Rosocyaninrk. beteiligte OH muß sich in der Seitenkette befinden, eine Anschauung, die dadurch gestützt wird, daß der *Dimethyläther des Curcumins*, $C_{14}H_{12}O_4(CH_3)_2$, kein Rosocyanin gibt, wohl aber *Protocurcumin*, $C_6H_3(OH)_2C_7H_7O_2$. Bei der B. des Rosocyanins wird wahrscheinlich die eine OH-Gruppe in die Oxydform übergeführt. *Dihydrocurcumin*, $C_{14}H_{16}O_4$, gibt die Rosocyaninrk. nicht. Beim Stehen mit wss. KOH wird Rosocyanin in kurzer Zeit wieder in Curcumin zurückverwandelt, und unter gleichen Bedingungen geht Monomethylrosocyanin in Monomethylcurcumin über. Hydroxylamin wirkt auf Rosocyanin nicht ein. Eine Strukturformel des Rosocyanins beabsichtigen Vff. erst aufzustellen, wenn weitere Unterss. über Curcumin eine sichere Basis dafür bieten.

Um die Frage zu beantworten, warum nur Borsäure die Rosocyaninrk. gibt, versuchten Vff., die Zwischenprodd. zu isolieren, die bei der B. des Rosocyanins aus Curcumin entstehen. Durch Einw. von Borsäure u. A. (ohne H_2SO_4) auf Curcumin hat SCHLUMBERGER (l. c.) eine rote Substanz erhalten. Vff. fanden, daß zwei rote Prodd. bei dieser Rk. entstehen. Die beständigere erhält man durch Fällen mit W. Sie ist tief zinnoberrot gefärbt u. enthält kein B. Ihre Zus. entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_4$. Daß kein Gemisch von Curcumin und Rosocyanin vorliegt, geht daraus hervor, daß die Verb. in A. leichter l. ist, als die genannten Verbb., und daß sie ein von den Acetylderivaten des Curcumins und Rosocyanins verschiedenes Acetylderivat gibt. Vff. nennen diese Verb. *Rubrocurcumin*. Ein anderes Reaktionsprod. erhält man, wenn man die alkoh. Lsg. von Borsäure und Curcumin, nach Eintritt der Rk., nicht mit W., sondern mit Ä. fällt. Es ist dunkler gefärbt als Rubrocurcumin, aber äußerlich kaum von diesem zu unterscheiden. Wahrscheinlich ist es ein *Additionsprod. von Borsäure und Curcumin*, doch konnte es noch nicht analysenrein erhalten werden. Daß kein Gemisch von Borsäure mit Curcumin, Rubrocurcumin oder Rosocyanin vorliegt, geht daraus hervor, daß die Verb. beim Stehen in eine wachsartige M. übergeht, eine Eigenschaft, die keine der drei Substanzen zeigt. Durch W. wird sie sofort in Borsäure und Rubrocurcumin zerlegt. Es ist zweifellos, daß beim Übergang von Curcumin in Rosocyanin zuerst dieses Additionsprod. gebildet wird. Doch steht es noch nicht fest, ob das letztere direkt oder über das Rubrocurcumin in Rosocyanin übergeht.

Die Ggw. von W. wirkt sowohl auf die B. von Rubrocurcumin, als auch auf die B. von Rosocyanin ungünstig ein. Rosocyanin entsteht auch, wenn A. durch reines Aceton oder Eg. ersetzt wird. Eg. kann auch die Stelle von H_2SO_4 (oder HCl) vertreten. Ebenso entsteht Rosocyanin, wenn statt einer starken S. Mannit oder Glycerin zugegen ist. Die Borsäure, verstärkt durch den mehrwertigen A., wirkt dann als starke S.

Die Angabe von EMICH (LIEBIGs Ann. **351**. 429; C. **1907**. I. 1071), daß die zum Nachweis der Borsäure notwendige Blaufärbung durch Alkalien nur bei Papier, Baumwolle oder Leinenfaser, dagegen nicht bei Schafwolle, Seide oder Schießwolle eintrete, und daß deshalb die Curcumark. eine Rk. der Cellulose zu sein scheine, fand bei Verss. der Vff. keine Bestätigung. Die Rosocyaninrk. konnte ohne Schwierigkeit auch bei Verwendung von Wollgeweben erhalten werden.

Experimentelles. *Rosocyanin*, $C_{14}H_{14}O_4$. Darst. 4 g H_2SO_4 (D. 1,84) gießt man in 80 ccm A., fügt 4 g krystallisierte Borsäure und 4 g Curcumin (aus A. gereinigt, F. 178°) hinzu und kocht unter Rückfluß bis zur völligen Lsg. Die tief zinnoberrote Lsg. gießt man noch h. in 400 ccm W., wäscht den Nd. mit W. säurefrei und extrahiert nach dem Trocknen unverändertes Curcumin mit Ä. Die alkoh.

Digitized by Google

Lsg. des Rückstandes fällt man nochmals durch Eingießen in 2%ig. NaCl-Lsg. und extrahiert den ausgewaschenen und getrockneten Nd. mit Ä., bis das Filtrat farblos abläuft. Ausbeute 80% des angewandten Curcumins, sie kann bei Verwendung von absol. A. bis auf 95% gesteigert werden. Purpurrotes Pulver mit metallischem, gelblichgrünem Schimmer. In Form von Nadeln, wie sie SCHLUMBERGER beschreibt, konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Schmilzt nicht. Bei ca. 230° wandelt sie sich in eine grünschwarze Masse um, die in A. unl. ist, sich aber in wss. NaOH mit dunkelblauer, beim Stehen gelbbraun werdender Farbe löst. Beim Erhitzen über 230° verkohlt sie unter B. eines flüchtigen roten, stechend riechenden Öles. L. in A., wl. in Methylalkohol, Aceton, Eg., swl. in Essigester, unl. in Ä., Bzl., Chlf., CCl_4 wird, entgegen der Angabe SCHLUMBERGERS, durch A. nicht zers. In kons. H_2SO_4 löst es sich mit roter Farbe und wird beim Verdünnen mit W. scheinbar unverändert wieder gefällt. Auch kons. HNO_3 gibt rote Lsg., kons. HCl ist ohne Einw. Versetzt man festes Rosocyanin mit wss. NaOH, so entsteht eine bläulich purpurrote Lsg., während die Färbung einer Lsg., die man durch Zusatz von NaOH zur alkoh. Lsg. erhält, der Färbung einer Lsg. von Preußischblau in Oxalsäure gleicht. NH_3 gibt, auch bei Abwesenheit von A., eine preußischblaue Lsg. $NH_4 \cdot C_{14}H_{13}O_4$ entsteht als blauer Nd. beim Einleiten von trocknem NH_3 in alkoh. Rosocyaninlsg. $K \cdot C_{14}H_{13}O_4$ fällt als Nd. aus, wenn man eine kons. Lsg. von Rosocyanin in 25 ccm absol. A. mit einer alkoh. Lsg. von 0,2 g KOH und nach einigen Sekunden 5—6 Tropfen Ä. versetzt. Ist in trocknem Zustande beständig, löst sich leicht in W. mit der charakteristischen Blaufärbung der Rosocyaninsalze. $Ba \cdot (C_{14}H_{13}O_4)_2$ entsteht als blauer, flockiger Nd. beim tropfenweisen Zusatz von wss. $Ba(OH)_2$-Lsg. zu alkoh. Rosocyaninlsg., swl. in W., unl. in A. Eine wss. Lsg. des K-Salzes des Rosocyanins gibt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$ dunkelblaue Ndd., mit $ZnSO_4$ blauschwarzen, mit $NiNO_3$ dunkelpurpurfarbigen, mit $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ und $Cr_2(SO_4)_3$ dunkelrote, mit $HgCl_2$ purpurfarbigen, mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ dunkelblauen, mit $AgNO_3$ dunkelpurpurfarbigen Nd.

Acetrosocyanin, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. B. 2 g Rosocyanin erhitzt man 8 Stdn. lang mit 30 g Essigsäureanhydrid auf 60°. Amorphes, schwarzbraunes Pulver, schm. nicht, wandelt sich aber bei 250° in eine braunrote, in A. unl. Substanz um, die von Alkalien nicht beeinflußt wird. Sll. in Chlf., l. in A., wl. in Aceton, fast unl. in Ä., Bzl., Lg. Kons. H_2SO_4 löst teilweise mit hellroter Farbe, kons. HNO_3 gibt langsam eine gelbe Lsg. Alkoh. KOH zers. schnell, wss. NaOH langsam unter B. einer grünen, bald gelb werdenden Lsg. — *Rubrocurcumin*, $C_{14}H_{14}O_4$. B. Ein Gemisch aus 2 g Curcumin, 2 g Borsäure u. 20 g 95%ig. A. läßt man über Nacht bei Zimmertemp. in verschlossener Flasche stehen, gießt die entstandene rote Lsg. in 100 ccm W., wäscht den Nd. mit W. borsäurefrei und trocknet im Exsiccator. Zinnoberrotes Pulver. Geht bei 200—240°, sehr schnell beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in Rosocyanin über. Bei mehrwöchentlichem Stehen bei Zimmertemp., schnell beim Kochen mit W., wird es in Curcumin zurückverwandelt. Gibt mit wss. Alkalien purpurfarbige, im Ton rötere Lsgg. als Rosocyanin. Die Lsgg. werden bald braun, wahrscheinlich infolge der Umwandlung in Curcumin. Bei 8-stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. entsteht *Acetrubrocurcumin*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. Orangegelbe, prismatische Nadeln (aus A.), F. 245°, ll. in Aceton, Chlf., etwas l. in Methylalkohol, Ä., Eg., wl. in k. A., Bzl., unl. in Lg. Wss. NaOH wirkt in der Kälte nicht ein und verseift beim Erwärmen, wahrscheinlich unter Umwandlung in Curcumin. — *Monomethylcurcumin*, $C_6H_3(OCH_3)_2C_7H_7O_2$. B. 5 g K_2CO_3 und 5 g Curcumin kocht man $^1/_2$ Stde. lang mit 100 ccm 99%ig. A. u. versetzt die filtrierte tiefrote Lsg. allmählich mit 300 ccm Ä. 3 g des so erhaltenen Monokaliumsalzes löst man in 10 ccm absol. Methylalkohol, fügt 10 g CH_3J hinzu u. schüttelt 2 Tage lang in einer Schüttelmaschine.

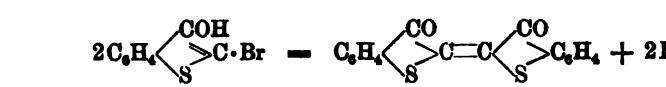
Digitized by Google

Nach 2-tägigem Stehen in der Kälte filtriert man, verdampft das Filtrat im Vakuum, wäscht den Rückstand nach 2-tägigem Stehen mit W. J-frei, löst in reinem Ä., verdampft im Vakuum und tropft eine alkoh. Lsg. des Rückstandes in 20%ig. NaCl-Lsg. ein. Kleine, orangegelbe Nadeln, F. 145°, l. in A., Chlf., Aceton, Bzl., Eg., etwas l. in Ä., fast unl. in Lg., CCl_4. Löst sich in wss. NaOH, aber nicht in Sodalsg. Löst man 1 g Monomethylcurcumin in einem Gemisch aus 10 g absol. A., 0,5 g kons. H_2SO_4 und 0,5 g Borsäure und fällt nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen durch Eingießen in viel W., so erhält man *Monomethylrosocyanin*, $C_{15}H_{16}O_4$. Dem Rosocyanin sehr ähnliches, purpurfarbiges Pulver mit metallischem, gelblichgrünem Schimmer, l. in A., Aceton, Eg. mit zinnoberroter Farbe, fast unl. in Ä., unl. in Bzl., Lg., W. Kons. H_2SO_4 löst mit roter, allmählich braun werdender Farbe, kons. HNO_3 mit gelbbrauner, kons. HCl langsam mit roter Farbe. Alkalien wirken zunächst nicht ein, lösen aber bei längerem Stehen, wahrscheinlich unter B. eines Salzes des Monomethylcurcumins.

Protocurcumin, $C_6H_3(OH)_2C_7H_7O_2$, eine Verb., die durch Entfernung einer CH_2-Gruppe aus dem Curcumin entsteht, und zum Curcumin in derselben Beziehung steht, wie Protocatechusäure zur Vanillinsäure (wird später genau beschrieben), gibt mit Borsäure, H_2SO_4 und A. gleichfalls eine zinnoberrote, durch Alkalien blau werdende Lsg., der Dimethyläther des Curcumins und Dihydrocurcumins geben dagegen keine merkbare Rk. beim Erwärmen mit Borsäure, H_2SO_4 und A. (Amer. Chem. Journ. **39**. 696—719. Juni. [2/1.] Cambridge. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) ALEXANDER.

P. Friedlaender, *Über indigoide Farbstoffe.* (I. Mitteilung.) Theoretisches siehe vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 772; C. **1908**. I. 1462. Die bisher dargestellten indigoiden Farbstoffe sind sämtlich aromatischer Natur und gehören der Thionaphthen-, Thionaphthenindol-, Acenaphthenindol-, Acenaphthenthionaphthen-, Naphthalinindol- und Benzolindolreihe an. Sie sind durchgängig wl. in den gebräuchlichen, niedrig siedenden Lösungsmitteln, lassen sich aus hochsiedenden (Nitrobzl., Solventnaphtha etc.) in schönen, meist metallglänzenden Krystallen erhalten und bei höherem Erhitzen, selbst bei gewöhnlichem Druck, unter nur geringer Zers. sublimieren. Die Farbe des Dampfes ist stets rot-, bezw. gelbstichiger als die der Lsg. Die Lsgg. zeigen ein dem Indigblau verwandtes Absorptionsspektrum. Mit alkal. Reduktionsmitteln, wie Na-Hydrosulfit u. Soda, bezw. NaOH, geben sie alkalil. Leukokörper, welche in Berührung mit Luft wieder die ursprünglichen Farbstoffe regenerieren und Textilfasern in der Küpe färben. Die Nuancen dieser Küpenfärbungen variieren stark. Es liegt bereits eine ganze Farbenskala vor, von Orangegelb und Braun durch Scharlachrot, Blaurot, Violett, Blau, Grünblau bis Grünschwarz. — Verhalten gegen Alkalien s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1035; C. **1908**. I. 1785.

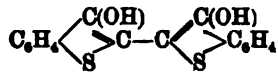
2,2-Bisthionaphthenindigo (*Thioindigo*) läßt sich außer durch Oxydation von Oxythionaphthen durch Mischen einer Lsg. von Bromoxythionaphthen in verd. A. mit einer kons. Lsg. von Na-Acetat darstellen. Ebenso wie Acetat wirken verschiedene basische Salze oder HBr-bindende Substanzen, wie Pyridin etc.:

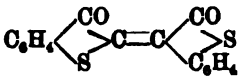


Die Rk. läßt sich auch auf die Naphthalinreihe ausdehnen. 2,4-Dibrom-α-naphthol gibt mit Acetat in w. alkoh. Lsg. *Bis-4-brom-2-naphthalinindigo*. Ferner entsteht Thioindigo durch Erhitzen von 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen in trockenem Zustand oder in Nitrobzl. etc. auf 140—150° unter Br-Abspaltung, weiter durch Einleiten von H_2S in eine Eg.-Lsg. von Thionaphthenchinonanilid. — Die

Digitized by Google

Oxydation von Oxythionaphthen in alkal. Lsg. verläuft in zwei Phasen; intermediär entsteht *Thioindigoweiß* (I)., das aus k. wss. Oxythionaphthenlsg. mit $FeCl_3$ oder durch Reduktion von Thioindigo mit alkal. Hydrosulfit und Ansäuern der schwach gelben Küpe darstellbar ist; fast unl. in W., sll. in den gebräuchlichen Lösungs-

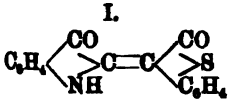
I. 

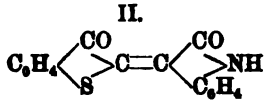
II. 

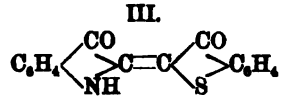
mitteln. Ll. in verd. NaOH; die Lsg. bedeckt sich an der Luft mit einer roten Blume. Kons. NaOH fällt aus ihr ein im Überschuß swl. Na-Salz. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylthioindigoweiß*, $C_{12}H_8O_3S_2(COCH_3)_2$, das sich auch durch Kochen von Thionaphthenindigo mit der 15—20-fachen Menge eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eg. unter allmählichem Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung darstellen läßt; farblose, diamantglänzende Nadeln (aus sd. Xylol), F. 240°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

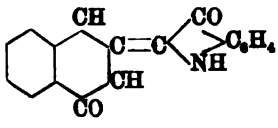
2,3-Bisthionaphthenindigo (*Thioindirubin*), $C_{14}H_8O_2S_2$ (II.), entsteht aus gleichen Teilen Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon in w. Eg. mit etwas HCl; feine, rote Nadeln (aus ca. 30 Tln. sd. Xylol), F. 205—207°; sublimiert in orangeroten Dämpfen. Unsers. l. in kons. H_2SO_4 mit gelbolive Farbe. (Monatshefte f. Chemie 39. 359—74. 25/5. [19/3.*].) HÖHN.

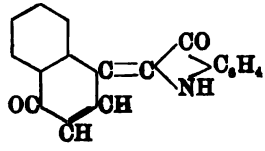
A. Bezdrik und **P. Friedlaender**, *Über indigoide Farbstoffe.* II. Mitteilung. (Vgl. vorstehendes Ref.) An Stelle des schwer zu reinigenden *Indoxyls* wurde eine technische Indoxylätznatronschmelze (aus Phenylglycin, NaOH u. $NaNH_2$) von bestimmtem Indoxylgehalt angewandt. — Durch Versetzen einer filtrierten Lsg. von 13,3 g einer 20,5%ig. Indoxylschmelze in 50 ccm 50%ig. Essigsäure mit einer Lsg. von 3,5 g Thionaphthenchinon in 50 ccm Eg. und etwas HCl entsteht *3-Thionaphthen-2-indolindigo*, $C_{16}H_9O_2NS$ = I.; violettschwarze, metallglänzende, breite

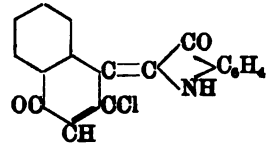
I. 

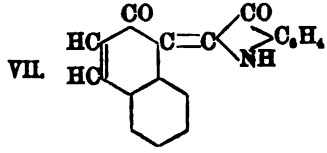
II. 

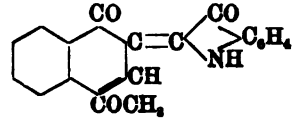
III. 

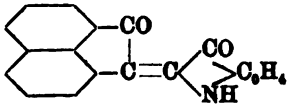
IV. 

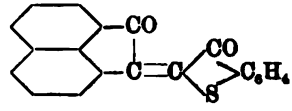
V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

X. 

Nadeln (aus Xylol), F. 247—250°; sublimiert bei höherem Erhitzen fast unzersetzt. Wl. in A., Ä., Bzl., etwas leichter in h. Xylol, Eg. und Chlf. Kons. H_2SO_4 löst

Digitized by Google

schmutziggrün ohne Veränderung, mit rauchender H_2SO_4 entsteht unter Rotviolettfärbung eine in W. l. Sulfosäure; die wss. Lsg. derselben wird von Soda entfärbt; beim Ansäuern kehrt die Farbe zurück. Der Farbstoff selbst wird von Alkalien leicht angegriffen; mit NaOH entsteht zunächst ohne Zers. eine grüne Lsg., aus der sich beim Erwärmen unter Entfärbung das weiße, krystallinische Na-Salz des 2-Oxythionaphthenaldehyds abscheidet. — Oxythionaphthen und Isatin kondensieren sich sehr leicht bei der Einw. von verd. Alkalien oder SS., am besten in Eg. mit etwas HCl zu *2-Thionaphthen-2-indolindigo*, $C_{16}H_9O_2NS$ = II. (als Thioindigoscharlach im Handel). Lange, rote Nadeln (aus h. Nitrobzl.), schm. noch nicht bei 270°; verwandelt sich bei starkem Erhitzen fast ohne Zers. in einen orangegelben Dampf und sublimiert in Nadeln. Fast unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in sd. Die Lsgg. sind gelbstichig rosa; das Spektrum zeigt einen Streifen im Blaugrün. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit violettstichig brauner Farbe; mit rauchender H_2SO_4 entsteht eine in W. l. Sulfosäure. Alkal. Hydrosulfit gibt eine schwach gelbliche Küpe.

2-Thionaphthen-2-indolindigo, $C_{16}H_8O_2NS$ = III., entsteht nach Versuchen von **J. Klaber**, besser als nach der früheren Methode, aus Isatinchlorid und Oxythionaphthen in Bzl. Es empfiehlt sich hier und in ähnlichen Fällen (s. u.), die durch Erhitzen von Isatin und PCl_5 erhaltene Lsg. direkt zu benutzen; das im Bzl. gel. $POCl_3$ wirkt als Kondensationsmittel. Ferner erhält man III. aus Oxythionaphthen und α-Isatinanilid beim Erhitzen in Petroleum oder Kochen mit Essigsäureanhydrid. — *2-Naphthalin-2-indolindigo*, $C_{16}H_{11}O_2N$ = IV., entsteht wie aus α-Naphthol und Isatinanilid in Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Bei der Einw. von Isatinchlorid auf α-Naphthol in Bzl. entsteht gleichzeitig der isomere Farbstoff V., der von IV. mittels h. verd. Sodalsg., worin er schwach grün l. ist, getrennt werden kann; V. bildet dem $KMnO_4$ ähnliche Prismen (aus Eg.), in indifferenten Lösungsmitteln (Bzl.-KW-stoffe, Chlf., Ä.) etwas schwerer als das indigoide Isomere mit carminroter, in Eg. mit violetter Farbe l. Zers. sich mit sd. NaOH unter Gelbfärbung. Mit h. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat entsteht eine *Acetylverb.*; braungelbe Nadeln (aus Eg.), wird durch h. alkoh. HCl leicht zum ursprünglichen Farbstoff verseift. — Ein ähnlicher *p-chinoider Farbstoff*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$ = VI., entsteht aus Isatin und 2-Chlor-α-naphthol; dunkle, messinglänzende Prismen (aus Eg.).

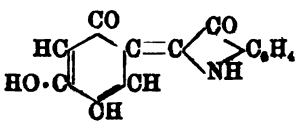
1-Naphthalin-2-indolindigo, $C_{16}H_{11}O_2N$ = VII., aus Isatinchlorid u. β-Naphthol; schwarzviolette glänzende Nadeln (aus h. Xylol), gut l. in h. organischen Lösungsmitteln mit trüb grünstichig blauer Farbe. Konz., k. H_2SO_4 löst zunächst unverändert mit grünstichig blauer Farbe; rauchende H_2SO_4 zerstört den Farbstoff, ebenso h. verd. SS. und Alkalien. Gelbstichig grün l. in w. Sodalsg. und daraus durch Säuren wieder fällbar. Das Spektrum zeigt einen breiten Absorptionsstreifen von Orange bis Gelbgrün. — *4 Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo*, $C_{19}H_{13}O_3N$ = VIII, aus α-Isatinanilid und Monomethyl-1,4-dioxynaphthalin in $2^1/_2$ Tln. w. Essigsäureanhydrid; blauschwarze Nadeln (aus Solvent Naphtha), swl. in Lg., A. u. Ä., etwas leichter in h. Eg., Chlf. in Bzl.-KW-stoffen. Unverändert l. in k., konz. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe; Sulfurierung tritt auch beim Erwärmen nicht ein. Beständig gegen k., konz. und h., verd. NaOH; wird erst durch h., konz. NaOH gespalten. — Durch Vereinigen der h. Eg.-Lsgg. von Indoxyl u. Acenaphthenchinon entsteht *Acenaphthenindolindigo*, $C_{20}H_{11}O_2N$ = IX.; feine, kupferglänzende Nadeln (aus h. Xylol oder Eg.); schm. beim Erhitzen und geht dann unter geringer Zers. in einen rötlich orange gefärbten Dampf über. Swl. in Ä., A., Lg., besser in h. Chlf., Eg., Bzl.-KW-stoffen mit rotvioletter Farbe. Gelbstichig grün l. in k., konz. H_2SO_4; beim Erwärmen entsteht unter Blaufärbung eine in verd. H_2SO_4 wl., in W. rotviolett l. Sulfosäure. Mit NaOH in Alkohol entsteht eine gelbe Verb., mit alkal. Reduktionsmitteln eine schwach gefärbte Küpe. — *Acenaphthenthionaphthenindigo*,

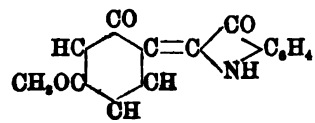
Digitized by Google

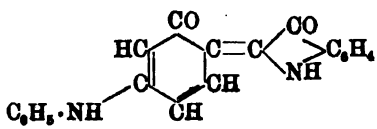
$C_{20}H_{12}O_2S$ = X., aus Acenaphthenchinon u. Oxythionaphthen in h. Eg. mit etwas HCl; lange, glänzende, ziegelrote Nadeln (aus Nitrobzl.), verwandelt sich bei starkem Erhitzen in einen gelbstichig orangeroten Dampf. Fast unl. in k. Ä., A., Bzl., Chlf., Eg., wl. in h. Xylol. Unverändert l. in kons. H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. Mit alkal. Reduktionsmitteln entsteht eine gelbliche, Textilfasern rot färbende Küpe. (Monatshefte f. Chemie **29**. 375—86. 25/5. [19/3.*].) HÖHN.

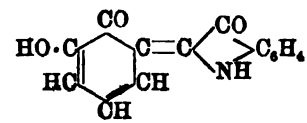
P. Friedlaender u. R. Schuloff, *Über indigoide Farbstoffe.* III. Mitteilung. (Vgl. die vorstehenden Reff.) Isatinchlorid (aus 5 g Isatin, 7,2 g PCl_5 in 50 ccm Bzl., s. o.) kondensiert sich mit Resorcin in schwach w. Bzl. zu *4-Oxybensol-2-indolindigo*, $C_{14}H_9O_3N$ (I.); bronzeglänzende, dunkelviolette Nädelchen (aus h. A.), sll. in A., Eg., Essigester u. Ä. mit violetter Farbe, rotviolett in Bzl.-KW-stoffen. Unl. in W. u. Lg., ll. in h. Nitrobenzol. Zers. sich beim Erhitzen fast vollständig. Violett l. in k., kons. H_2SO_4; beim Erwärmen entsteht eine in W. l. Sulfosäure. Soda, schwieriger Na-Acetat, l. blauviolett, ebenso sehr wenig verd. NaOH. Bei Zusatz von etwas mehr NaOH schlägt die Farbe nach hell Grünlichgelb um, kehrt aber bei starkem Verdünnen mit W., besser bei Zusatz von $NaHCO_3$ wieder, u. SS. fällen den unveränderten Farbstoff in rotvioletten Flocken wieder aus. Mit w., 10%ig. NaOH erfolgt schnell unter Braunfärbung völlige Zers. — *4-Methoxybensol-2-indolindigo*, $C_{15}H_{11}O_3N$ (II.), aus Isatinchlorid und Resorcinmonomethyläther in k. Bzl.; braunviolette Nädelchen (aus A.), F. 162°; verwandelt sich bei höherem Erhitzen fast unzers. in einen orangeroten Dampf; sll. in h. A. und Bzl.-KW-stoffen mit rotvioletter Farbe. Violett l. in kons. H_2SO_4; beim Erwärmen entsteht unter Rotfärbung eine Sulfosäure; unl. in Sodalsg., gibt mit Sodalsg. u. Hydrosulfit eine gelbe Küpe. Unzers. l. in verd. NaOH mit hellgelber Farbe; beim Erwärmen der Lsg. erfolgt Zers. unter B. von *p-Methoxy-o-oxybensaldehyd*, dessen F. entgegen den Angaben von TIEMANN und PARISIUS bei 41° liegt. Die B. dieses Aldehyds ist ein Beweis für die indigoide Struktur des Farbstoffs; käme dem Körper die entsprechende p-chinoide Formel zu, so müßte sich mit NaOH p-Oxy-o-methoxybensaldehyd gebildet haben. Farbstoff I. läßt sich durch Schütteln mit Dimethylsulfat methylieren u. liefert dann mit NaOH gleichfalls den p-Methoxy-o-oxybensaldehyd. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, daß auch die folgenden Farbstoffe als indigoid aufzufassen sind.

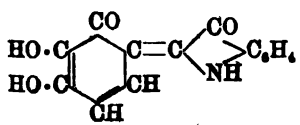
4-Diphenylamin-2-indolindigo, $C_{20}H_{14}O_2N_2$ (III.), aus Isatinchlorid und m-Oxydiphenylamin in Bzl.; violette Nädelchen (aus w. A.), sublimiert beim Erhitzen unter

I. 

II. 

III. 

IV. 

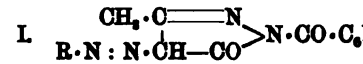
V. 

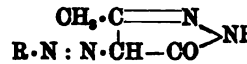
geringer Zers. und B. eines orangeroten Dampfes in violetten Rhomben. Schon in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe l. die alkoh. Lsg. wird mit HCl oder H_2SO_4 infolge Salzbildung blau. Die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist kirschrot, wird mit W. blau und läßt bei weiterem Verdünnen den Farbstoff in violetten Flocken fallen. Gegen

Digitized by Google

Alkalien ist die Verb. beständiger als die Oxyderivate. Hydrosulfit liefert eine gelbliche Küpe. — *3-Oxybenzol-2-indolindigo*, $C_{14}H_9O_2N$ (IV.), aus Isatin u. Brenzcatechin in Bzl.; violettschwarze Nadeln (aus sd. Eg. oder A.), F. ca. 248° unter Zers. Fast unl. in k. Lg. und Bzl.-KW-stoffen, wl. in sd. Xylol mit carminroter Farbe, etwas leichter l. in sd. Eg. und A. mit violettblauer Farbe. Violett l. in kons. H_2SO_4; die blaue Lsg. in Sodalsg. wird mit NaOH grünlichgelb. Eisen- u. chromgebeizte Baumwolle wird kräftig grünblau angefärbt. — *3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo*, $C_{14}H_9O_4N$ (V.), aus Pyrogallol und Isatinchlorid; schwarzviolette Nädelchen (aus A.), sublimiert beim Erhitzen in Nädelchen unter Entw. eines orangeroten Dampfes; wl. in Bzl.-KW-stoffen und Chlf., ll. in w. A. und Eg. mit rotvioletter Farbe. Rotviolett l. in verd. Sodalsg. und wenig k., verd. NaOH; mit mehr NaOH wird die Lsg. hell bräunlichgelb. Rotviolett l. in k., kons. H_2SO_4; beim Erhitzen entsteht eine in W. l. Sulfosäure. (Monatshefte f. Chemie **29**. 387—93. 25/5. [13/3.*].) HÖHN.

Carl Bülow und **Friedr. Schaub**, *Über Arylazoacetessigesteracylhydrazone und ihre Umwandlung in Abkömmlinge des 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolons mit einem an primären Stickstoffatom hängenden Säurerest.* In Fortführung der Unterss. von BÜLOW und LOBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 708; C. **1907**. I. 944) und von BÜLOW und SCHAUB (S. 172) haben die Vff. mit Hilfe des Benzoylhydrazins eine Reihe von 1,2-Azoacylhydrazone des Acetessigesters, $CH_3 \cdot C[:N \cdot NH \cdot CO \cdot R] \cdot CH[\cdot N:N \cdot R^1] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dargestellt, um zu versuchen, sie in 1-Acyl-3-methyl-4-arylazo-5-pyrazolone überzuführen. Es wurden aus den Benzoylhydrazonen der obigen allgemeinen Formel Azopyrazolone (I.) erhalten, in welchen am primären N-Atom des heterocyclischen Ringes der Benzoylrest hängt. Diese Benzoylverbb. lassen sich in Benzoesäure und 3-Methyl-4-arylazo-5-pyrazolone (II.) spalten; letztere können aus Arylazoacetessigester und Hydrazin synthetisiert werden.

I. 

II. 

Aus Anilinazoacetessigester u. Benzoylhydrazin in Eg. wird das *Anilinazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_3N_4$, erhalten; gelbe Nadeln aus A., F. 156°, l. in A., Methylalkohol, Aceton, Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; wird von verd. NaOH in der Kälte unverändert gel., in der Wärme in Benzoesäure und das nachfolgend beschriebene Pyrazolon gespalten. — Beim Erwärmen des Hydrazons mit 2%ig. NaOH auf dem Wasserbade entsteht das *3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon*, $C_{10}H_{10}ON_4$ (Formel II., R = C_6H_5); orangerote Blättchen aus sd. A., F. 199,5—200°. Statt mit NaOH kann die Spaltung auch mittels Na-Acetatlsg. erfolgen, doch vollzieht sich der Prozeß langsamer. — Aus o-Toluoldiazoniumchloridlsg. und Acetessigester wird bei 5° in Ggw. von Na-Acetat u. A. der *o-Toluidinazoacetessigester*, $C_{13}H_{17}O_3N_2$, erhalten; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 67°. — Die Azoverb. gibt mit Benzoylhydrazin in Eg. das *o-Toluidinazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_3N_4$; gelbe Nadeln aus A., F. 145—149° unter Zers.; geht beim Umkrystallisieren teilweise in das nachfolgend beschriebene Benzoylpyrazolon über. — Beim Kochen des obigen Hydrazons in alkoh. Lsg. entsteht das *1-Benzoyl-3-methyl-4-o-toluidinazo-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$ (Formel I., R = C_7H_7). Orangefarbene Schuppen aus A., F. 209°; l. in ca. 250° T. A. — Die Benzoylverb. liefert beim Erwärmen mit NaOH auf dem Wasserbade neben Benzoesäure das *3-Methyl-4-o-toluidinazopyrazolon*, $C_{11}H_{12}ON_4$ (Formel II., R = C_7H_7). Orangefarbene Blätter aus A., F. 224—225°. — Das aus p-Toluidinazoacetessigester und Benzoylhydrazin in Eg. erhaltene *p-Toluidinazo-*

Digitized by Google

acetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{20}H_{22}O_3N_4$, krystallisiert aus A. in gelben Nadeln vom F. 165°. — Beim Erwärmen mit NaOH geht das Hydrazon in das *3-Methyl-4-p-toluidinazo-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{12}ON_4$, über; orangefarbene Blätter, F. 196°. — *m-Xylidinazoacetessigester*, $C_{14}H_{18}O_3N_2$, analog der entsprechenden o-Toluidinverb. aus m-Xylidin dargestellt. Nadeln aus A., F. 121°; l. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Das aus der Xylidinverb. und Benzoylhydrazin in essigsaurer Lsg. gewonnene *m-Xylidinazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_{21}H_{24}O_3N_4$, wird aus Bzl. durch Lg. krystallinisch gefällt; schm. bei 145—149° unter Umsetzung, wird beim Umkrystallisieren aus A. teilweise unter Pyrazolonbildung zers. — *1-Benzoyl-3-methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{18}O_2N_4$, aus dem Benzoylhydrazon in sd. A.; rotgelbe Nadeln aus A., F. 171—172°. — *3-Methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon*, $C_{12}H_{14}ON_4$, aus der vorhergehenden Benzoylverb. in sd. ätzalkal. Lsg., Krystalle aus A., F. 190—191°.

α-Naphthylaminazoacetessigesterbenzoylhydrazon, $C_{22}H_{22}O_3N_4$; aus α-Naphthylaminazoacetessigester und Benzoylhydrazin in Eg. dargestellt. Braungelbe, fadenförmige Krystalle, F. 165—167° unter Zers. — *1-Benzoyl-3-methyl-4-α-naphthylaminazo-5-pyrazolon*, $C_{21}H_{16}O_2N_4$; aus dem Benzoylhydrazon in sd. A. Gelblichrote Nadeln aus A., F. 212°. — *3-Methyl-4-α-naphthylaminazo-5-pyrazolon*, $C_{14}H_{12}ON_4$. Rotbraune Krystalle aus A., F. 247°. — *β-Naphthylaminazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, $C_{22}H_{22}O_3N_4$. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 160—164° unter Zers. — *1-Benzoyl-3-methyl-4-β-naphthylaminazo-5-pyrazolon*, $C_{21}H_{16}O_2N_4$. Orangefarbene Krystalle aus A., F. 224°. — Beim Erwärmen der Benzoylverb. mit 2%ig. NaOH auf dem Wasserbade wird das Na-Salz des *3-Methyl-4-β-naphthylaminazo-5-pyrazolons* u. aus diesem durch Zers. mit CO_2 oder Kochen mit A. die freie Base, $C_{14}H_{12}ON_4$, erhalten; rote Krystalle aus A., F. 237—238°. — $Na \cdot C_{14}H_{11}ON_4$. Krystalle aus verd. NaOH. — Die aus Anthranilsäure gewonnene Diazoniumchloridlsg. gibt mit einer alkoh. Lsg. von Acetessigester in Ggw. von Na-Acetat den *Anthranilsäureazoacetessigester*, $C_{12}H_{14}O_5N_2$; Krystalle aus verd. A., erweicht bei 154°, F. 162—163°. — *Anthranilsäureazoacetessigesterbenzoylhydrazon*, aus der eben beschriebenen Verb. u. Benzoylhydrazin in Eg.; gelbe Krystalle aus A., F. 244—245°. — *3-Methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$, aus dem entsprechenden Benzoylhydrazon in sd. A.; orangefarbene Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 280°; wl. in Ä. und Chlf., unl in Bzl. und Lg.; l. in verd. NaOH und kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2355—66. 11/7. [25/6.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

SCHMIDT.

A. Michaelis, *Über die Thiopyrazolone*. Die bisherigen Verss., die Muttersubstanzen der Thiopyrine und Pseudothiopyrine (LIEBIGS Ann. **331**. 197; C. **1905**. I. 1161), die Thiopyrazolone, zu isolieren, waren erfolglos. Jetzt ist es gelungen, das *1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* (IV. oder V.) so darzustellen, daß aus Thiopyrin (I.) und Benzoylchlorid das *Chlormethylat des Benzoylthiopyrazolons* (II.) und letzteres selbst (III.) dargestellt und verseift wurde. Entsprechend wurde das *p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* erhalten. *1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* und die entsprechende *Tolylverb.* konnten auch nach der kürzlich von STOERMER u. JOHANNSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3701; C. **1907**. II. 1628) aufgefundenen Methode mit Phosphorpentasulfid dargestellt werden. Schließlich konnte *Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolon* direkt aus Phenylmethylbenzoyl-5-chlorpyrazol mit Alkalisulfhydrat gewonnen werden. Die Thiopyrazolone verhalten sich ganz wie Thiophenole. Sie bilden Mercaptide, mit Oxydationsmitteln Disulfide, bezw. Sulfosäuren. Wie Jodmethyl bilden sie Pseudothiopyrine. Sie kondensieren sich mit Benzaldehyd und Ketonen. Die Benzalverbb. sind im Gegensatz zur Pyrazolonreihe farblos. Die Ketobisthiopyrazolone verlieren leicht H_2S unter B. ringförmiger Verbindungen.

Experimenteller Teil. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

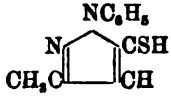
Digitized by Google

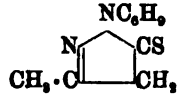
(Bearbeitet von **Robert Pander.**) *1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon*, $C_{10}H_{10}N_2S$ (V.) 20 g Thiopyrin werden mit 14 g Benzoylchlorid im Vakuum destilliert. Die Fraktion vom $Kp._{16}$ 170—260° wird sofort nochmals destilliert und das Benzoylthiopyrazolon ($Kp._{16}$ 220°) mit Salzsäure 3—4 Stdn. auf 120° erhitzt. Oder 20 g Phenylmethylpyrazolon in 200 g Xylol werden mit 10 g P_2S_5 u. 40 g reinem Sand 1 Stde. gekocht. Farblose monokline Krystalle (von rhombischem Habitus). F. 109—110°; $Kp._{760}$ 294°; swl. in W., ll. in A., sll. in Chlf., wl. in Ä. Verändert sich bei langem Kochen mit A., l. in kons. Salzsäure und in Alkalien. Wird leicht zum Disulfid

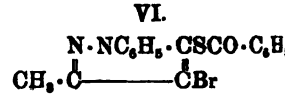
I.

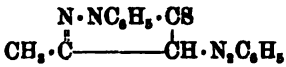
II.

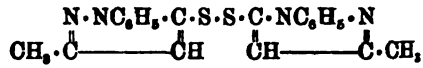
III.

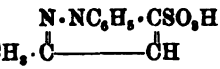
IV. 

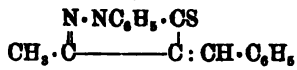
V. 

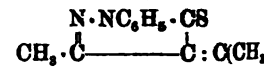
VI. 

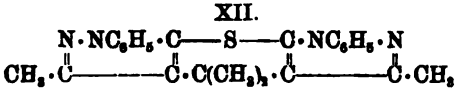
VII. 

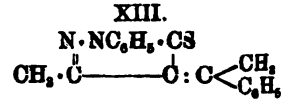
VIII. 

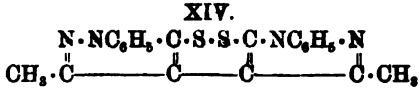
IX. 

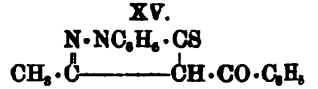
X. 

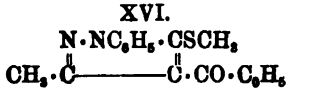
XI. 

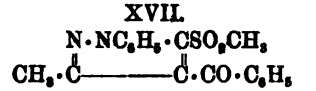
XII. 

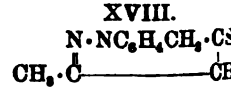
XIII. 

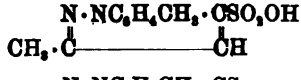
XIV. 

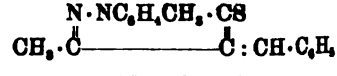
XV. 

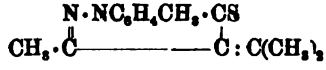
XVI. 

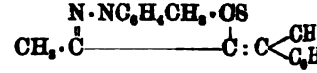
XVII. 

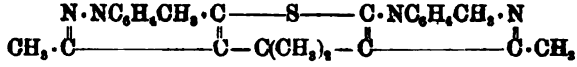
XVIII. 

XIX. 

XX. 

XXI. 

XXIII. 

XXII. 

oxydiert und entfärbt daher Permanganat etc. — $C_{10}H_{10}N_2S$,HCl. Durchsichtige Krystalle. F. 145°; l. in kons. HCl. Verliert leicht HCl und wird durch W. gespalten. — $(C_{10}H_{10}N_2S,HCl)_4PtCl_4$. Gelbes Pulver aus A. + W. Erweicht bei 115°. F. 175°; sll. in A. — $C_{10}H_9N_2SAg$. Weißer Nd. mit der berechneten Menge $AgNO_3$. — $C_{10}H_9N_2SAg,AgNO_3,H_2O$. Weißer Niederschlag mit überschüssigem $AgNO_3$. — $2C_{10}H_9N_2SAg,C_{10}H_{10}N_2S$. Nd. in ammoniakalischer Lsg. — $(C_{10}H_9N_2S)_2Hg$. Aus dem Thiopyrazolon in Toluol beim Kochen mit gelbem HgO. Krystallinisch. Wird bei 57° durchsichtig. F. 70°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer

Digitized by Google

Lg. — $C_{10}H_9N_2SHgCl$. Entsteht mit $HgCl_2$ in A. Weiße Krystalle aus Toluol. F. 196°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazolon*, $C_{10}H_9N_2SCH_3$. Aus dem Thiopyrazolon in A. mit CH_3J unter Selbsterwärmung. Weiße Krystalle aus A. + Ä. F. 174—175°. Identisch mit Pseudothiopyrinjodhydrat. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrazolon*, $C_{10}H_9N_2S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (II.). Aus Thiopyrin und Benzoylchlorid durch Dest. im Vakuum. $Kp_{.15}$ 220°. Weiße Nadeln aus Lg. F. 93°; unl. in W. und Alkali, ll. in Ä., Chlf., A. — *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon* (VI.). Aus vorstehender Verb. und Brom in Eg. Weiße Nadeln aus Alkohol. F. 116°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-benzolsulfothiopyrazolon*, $C_{10}H_9N_2S \cdot SO_2C_6H_5$. Beim Schütteln der alkal. Lsg. des Thiopyrazolons mit Benzolsulfochlorid. Gelbes Öl. — *1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-thiopyrazolon* (VII.). Aus dem Thiopyrazolon in alkoh. Lsg. u. Benzoldiazoniumchlorid. Rote Nadeln aus A.; F. 97°. Mit salpetriger S. bildet das Thiopyrazolon eine Nitrosoverb., die sich aber sofort wieder unter B. des Disulfids zers. — *Disulfid des Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons*, $C_{20}H_{18}N_4S_2$ (VIII.). Aus dem Thiopyrazolon mit Jodjodkaliumlsg. oder einem anderen Oxydationsmittel. Dickes, gelbes Öl; unl. in W. und Alkalien, ll. in organischen Lösungsmitteln, l. in konz. HCl. Liefert mit überschüssigem Jod ein weißes, krystallinisches Monojodderivat. — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-sulfosäure* (IX.). Aus dem Thiopyrazolon in verd. alkal. Lsg. mit H_2O_2. Derbe Krystalle aus Ä., ll. in W. und A.; F. 235°. (Bildet mit Brom eine krystallinische Verb. vom F. 225°.) — $C_{10}H_9N_2SO_3Na$. Derbe Prismen aus W. — $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Krystalle aus W. — *Sulfochlorid*, $C_{10}H_9N_2SO_2Cl$. Aus der Sulfosäure und PCl_5. Weiße Nadeln; F. 101°; ll. in Ä. und Chlf. — *Sulfamid*, $C_{10}H_9N_2 \cdot SO_2NH_2$. Kleine Prismen aus A.; F. 243°; l. in NaOH. — *Anilid*, $C_{10}H_9N_2SO_2NHC_6H_5$. Nadeln aus A.; F. 127°; ll. in A., Ä., Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzal-5-thiopyrazolon* (X.). Aus dem Thiopyrazolon u. Benzaldehyd (100° 6 Stdn.). Weiße Nadeln aus A.; F. 183—184°; wl. in Ä., sll. in A., ll. in Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrazolon* (XI.). Aus dem Thiopyrazolon mit 5 Tln. Aceton bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. (wl. in A.); F. 204°; wl. in A. und Ä., sll. in Chlf. Daneben entsteht eine *Verbindung* $C_{23}H_{21}N_4S$ (XII.) (ll. in A.). Dicke, kurze Prismen aus A.; F. 176°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-phenylisopropylen-5-thiopyrazolon* (XIII.). Aus dem Thiopyrazolon mit Acetophenon bei 100° (12 Stdn.). Farblose oder gelbliche Nadeln aus A., F. 135 bis 136°, swl. in A. — *Bis-1-phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon* (XIV.). Aus Phenylmethyl-4-brom-5-benzoylthiopyrazolon beim Erhitzen mit Alkali oder konz. HCl oder aus dem Disulfid durch Dest. im Vakuum. Weiße Nädelchen aus viel A. oder aus Chlf. + A.; F. 198°; wl. in A., Ä., ll. in Chlf. — *Jodmethylat*, $C_{36}H_{18}N_4S_2 \cdot CH_3J$. Weiße Nädelchen aus viel W.; F. 198° unter Abspaltung von CH_3J; swl. in W. und A.

Über das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon u. dessen Derivate. (Bearbeitet von **Erich Lehmann**.) *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thiopyrazolon* (XV.). Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol in A. mit $2^1/_2$ Mol. Natriumsulfhydrat. Dunkelgelbe, rötlich schimmernde Nadeln; F. 112°; l. in A., Ä., Bzl. u. Alkalien, unl. in W. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. Verliert leicht HCl. — $(C_{17}H_{13}ON_2S)_2Hg$. Entsteht mit Quecksilberoxyd in h. Toluol; F. 201°. — $C_{17}H_{13}ON_2SHgCl$. Entsteht mit Quecksilberchlorid in A. Weiße Nadeln aus A.; F. 223°; unl. in W. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolondisulfid*, $C_{17}H_{13}ON_2S—SN_2OH_{13}C_{17}$. Aus dem Benzoylthiopyrazolon in alkal. Lsg. mit der berechneten Menge Jod oder Permanganat. Gelbe Tafeln aus A.; F. 156°; wl. in k. A., sll. in Ä., ll. in Bzl., Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiomethylpyrazol* (*4-Benzoylpseudothiopyrin*) (XVI.). Aus 4-Benzoylthiopyrazolon in alkal. Lsg. beim Schütteln mit CH_3J. Weiße Nadeln aus A.; F. 78°; unl. in W., ll. in A. und Ä. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolmethylsulfon* (XVII.). Aus vorstehender Verb.

Digitized by Google

in Eg. mit $KMnO_4$. Farblose Tafeln aus A.; F. 167°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-thioäthylpyrasol*, $C_{10}H_5(CO \cdot C_6H_5)N_2SC_2H_5$. Analog der Thiomethylverb. dargestellt oder aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol mit Mercaptan. Farblose Tafeln aus verd. A.; F. 98°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrasoläthylsulfon*, $C_{18}H_{18}N_2OSO_2$. Durch Oxydation der Thioäthylverb. Farblose Nadeln; F. 122°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiophenylpyrasol*, $C_{10}H_5(CO \cdot C_6H_5)N_2SC_6H_5$. Aus dem Benzoylchlorpyrazol mit Thiophenol. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 104°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrasolphenylsulfon*, $C_{22}H_{18}N_2OSO_2$. Farblose Nadeln; F. 125°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzylthiopyrasol*, $C_{10}H_5(CO \cdot C_6H_5)N_2S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus dem Benzoylthiopyrazolon u. Benzylchlorid. Feine Nadeln; F. 116°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-benzoylthiopyrazolon*, $C_{10}H_5(CO \cdot C_6H_5)N_2SCO \cdot C_6H_5$. Aus dem Benzoylthiopyrazolon in alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid. Verfilzte Nadeln aus A.; F. 107°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-thioglykolsäurepyrazolon*, $C_{10}H_5(COC_6H_5)N_2 \cdot SCH_2 \cdot COOH$. Aus dem Benzoylthiopyrazolon mit Monochloressigsäure. Farblose Krystalle aus A.; F. 124°; ll. in A., swl. in Ä., unl. in W.

Über das 1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrazolon und dessen Derivate. (Bearbeitet von **Erich Dulk**.) *1-p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrasolon*, $C_{11}H_{12}N_2S$ (XVIII.). Aus p-Tolylthiopyrin und Benzoylchlorid durch Dest. und Verseifung der Fraktion vom Kp.$_{15}$ 190—200° mit alkoh. KOH. Oder aus Tolylmethylpyrazolon mit P_2S_5. Rhombische Krystalle; F. 135°; ll. in Chlf., sll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{11}H_{12}N_2S,HCl$. Farblose Tafeln; F. 183°. Wird von W. zers. — $(C_{11}H_{12}N_2S)_2Hg$. Weiße Nadeln aus Toluol; F. 142°. — $C_{11}H_{11}N_2SHgCl$. Weiße Prismen; F. 208°. — (*p-Tolylmethylpyrasolon* wird aus Acetessigester mit der berechneten Menge p-Tolylhydrazin beim Mischen erhalten.) — *1-p-Tolyl-3-methyl 5-thiomethylpyrasol*, $C_{11}H_{12}N_2SCH_3$. Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit CH_3J. Öl. — Jodhydrat. Krystalle aus A. u. Ä.; F. 175°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-benzoylthiopyrasolon*, $C_{11}H_{11}N_2S \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus p-Tolylthiopyrin durch Dest. mit Benzoylchlorid. Weiße Nadeln aus Lg. oder Alkohol; F. 114°. — *1-p-Tolyl-3-methyl 4-brom-5-benzoylthiopyrasolon*, $C_{11}H_{10}N_2SBrCO \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Brom in Eg. Durchsichtige Prismen aus A.; F. 104°. — *Disulfid des p-Tolyl-3-methyl-5-thiopyrasolons*, $C_{11}H_{11}N_2S \cdot SN_2H_{11}C_{11}$. Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit Jodjodkalium. Gelbgrünliche M.; F. 74°; ll. in Ä. und A. — *1-p-Tolyl-3-methylpyrasolon-5-sulfosäure* (XIX.). Entsteht analog der entsprechenden Phenylverbindung. Weiße Prismen aus A.; F. 246°. — $(C_{11}H_{11}N_2SO_5)_2Ba$. Prismen aus Wasser; l. in A. — *Sulfochlorid*, $C_{11}H_{11}N_2SO_2Cl$. Weiße Nadeln; F. 77°. — *Sulfamid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2NH_2$. Prismen aus A.; F. 227°. — *Sulfanilid*, $C_{11}H_{12}N_2SO_2NHC_6H_5$. Nadeln aus A.; F. 118°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-bensal-5-thiopyrasolon* (XX.). Aus 3 g Thiopyrasolon und 10 g Benzaldehyd bei 100° (6 Stdn.) und kurzes Erhitzen bis zum Sieden. Weiße Nädelchen aus Chlf. + A.; F. 212°; wl. in A. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-isopropylen-5-thiopyrasolon* (XXI.). Aus p-Tolylmethylthiopyrazolon und Aceton mit wenig A. bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A. Erweicht bei 196°; F. 206°; ll. in Chlf., wl. in A. — *Verb.* $C_{25}H_{26}N_4S$ (XXII.). Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit überschüssigem Aceton beim Erhitzen. Farblose Nadeln; F. 186°; sll. in A., unl. in W. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-phenylisopropylen-5-thiopyrasolon* (XXIII.). Aus Tolylmethylthiopyrazolon mit Acetophenon bei 100° (12 Stdn.). Farblose Nadeln aus A.; F. 106°. (Liebigs Ann. **361**. 251—301. 19/6. [4/3.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

George Young und **Albert Ernest Dunstan**, *Beiträge zur Chemie der Amidine.* II. Teil. *Anilinobenzoxazol und das vermeintliche Anilodihydrobenzoxazol.* (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London **89**. 59; C. **1906**. I. 1027.) Das von Kalckhoff (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 1825) aus 1-Mercaptobenzoxazol u. Anilin erhaltene 1-Anilinobenzoxazol und das von Chelmicki (Journ. f. prakt. Ch. [2] **42**. 440) aus 1-Keto-

Digitized by Google

1,2-dihydrobenzoxazol und Anilin vermeintlich dargestellte 1-Anilo-1,2-dihydrobenzoxazol müßten ein Paar selbständig existierender Tautomeren sein. Die Nachprüfung der Angaben dieser Autoren bestätigte aber nur die Angaben KALCKHOFFS, während das Produkt CHELMICKIS als s. Diphenylharnstoff erkannt wurde, der nach der Gleichung: $C_6H_4<^{NH}_{O}>CO + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_4(NH_2)OH + CO(NHC_6H_5)_2$ entsteht. Analog wurde s. Di-p-tolylharnstoff erhalten. Demnach sind auch die Prodd. der Einw. von Chlorkalk, die CHELMICKI erhielt, Derivate des Harnstoffs. Diese Rk. führt zu Gemischen von Mono-, Di- und Trichlor-s.-diphenylharnstoff; die isolierte Trichlorverb. ist wahrscheinlich 2,4,4'-Trichlor-s.-diphenylharnstoff, da sie auch aus Di-p-chlor-s.-diphenylharnstoff dargestellt werden konnte.

Experimentelles. 1-Anilinobenzoxazol gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *1-Acetylanilinobenzoxazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, weiße Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 91°; beim Kochen mit verd. HCl wird die Acetylgruppe abgespalten, während konz. HCl weiter in Anilin und *1-Keto-1,2-dihydrobenzoxazol*, $C_7H_5O_2N$, spaltet; letzteres, nach SANDMEYER dargestellt, bildet Tafeln mit $1H_2O$ aus sehr verd. HCl, F. 97—98°, wasserfrei, F. ca. 137°. — *Trichlor-s.-diphenylharnstoff*, $C_{13}H_9ON_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, entsteht beim Eingießen einer Lsg. von s. Diphenylharnstoff in h. Eg. in eine Lsg. von Chlorkalk in verd. Essigsäure, Nadeln aus Essigester, F. 262° (in geschlossener Capillare), ist im offenen Rohr flüchtig, ohne zu schm. — *p-Chlorphenylharnstoff*, $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht auf Zusatz einer wss. Lsg. von Kaliumcyanat zur Lsg. von p-Chloranilin in verd. Essigsäure, Nadeln aus W., F. 212°, l. in Ä. u. konz. SS.; beim Erhitzen für sich über F. oder beim Kochen mit p-Chloranilin entsteht *Di-p-chlor-s.-diphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, Nadeln aus Essigester, F. 289° (in geschlossener Capillare). — *s.-Di-p-tolylharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2$, aus 1-Keto-1,2-dihydrobenzoxazol u. p-Toluidin bei 250°, Krystalle aus h. A., F. 265°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 136. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1052—59. Juni. Royal Inst. DAVY-FARADAY Lab. East Ham. Techn. College.) FRANZ.

John Lionel Simonsen, *6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbonsäurediäthylester und seine Derivate*. Die Kondensation von Äthoxymethylenmalonsäureester mit Natriumacetessigester führt nicht zu dem erwarteten α-Acetylisoaconitsäureäthylester (I.), sondern unter Abspaltung einer weiteren Molekel C_2H_6O zum *6-Methyl-2-pyron-3,5-dicarbonsäurediäthylester*:

$$(C_2H_5O_2C)_2C:CH \cdot OC_2H_5 + CHNa(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$
$$(CO_2C_2H_5)_2C:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5\ (I.) \longrightarrow CH<^{C(CO_2C_2H_5)\text{——}CO}_{C(CO_2C_2H_5):C(CH_3)}>O\ (II.)$$

Derselbe Ester entsteht bei der Kondensation von Äthoxymethylenacetessigester und Natriummalonester, von Äthoxymethylenacetessigester u. Natriumcyanessigester und von Äthoxymethylencyanessigester mit Natriumacetessigester. Bei den beiden letzteren Kondensationen entsteht wahrscheinlich aus der Cyangruppe intermediär die unbeständige Ketoimingruppe. Zur Darst. des Esters setzt man zur gekühlten Lsg. von 2,3 g Natrium in A. 11,3 g Cyanessigester und nach Abscheidung der Na-Verb. 18,6 g Äthoxymethylenacetessigester; nach 2—3 Min. fügt man Eis hinzu u. macht mit verd. HCl sauer; $C_{13}H_{14}O_6$ bildet farblose Nadeln aus PAe., F. 79,5°, Kp_{22} 230—250°, ll. in organ. Mitteln, unl. in W.; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Violettfärbung. Durch Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ oder KOH wird der Ester in eine *succibasische Säure*, $C_7H_8O_4$ (1-Methyl-$\Delta^{1,3}$-cyclobutadien-2,4-dicarbonsäure?), farblose Tafeln aus W., welche bei 268° sintern u. sich bei 300° zers., ll. in h. W., Essigester, Eg., wl. in Bzl., PAe., übergeführt; *Methylester*, $C_8H_{10}O_4$, farblose Nadeln aus PAe., F. 106°; *Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 48°.

Digitized by Google

Wss. NH_3 verwandelt den Pyrondicarbonsäureester unter Wärmeentw. in das Ammoniumsalz des *sauren 6-Oxy-2-methylpyridin-3,5-dicarbonsäureäthylesters*, $C_{10}H_{10}O_5N \cdot NH_4$, gelbes Pulver aus W., F. 263—265°, das durch verd. HCl zers. wird; hierbei entsteht die neutrale *Verb.* $C_{10}H_{11}O_5N$, gelbe Nadeln aus A., F. 223°, unl. in W., wl. in Ä., PAe., die offenbar das innere Salz des sauren Esters ist, das durch konz. wss. NH_3 in das NH_4-Salz zurückverwandelt wird. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $AgNO_3$ einen Nd. des Ag-Salzes, $Ag \cdot C_{10}H_{10}O_5N$. — Beim Kochen mit alkoh. KOH liefert das NH_4-Salz *6-Oxy-2-methylpyridin-3,5-dicarbonsäure*, $C_6H_7O_5N$ (vgl. ERRERA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2969; C. **1900**. II. 1200), farblose Nadeln aus W. mit $^1/_2 H_2O$, die sich bei schnellem Erhitzen bei 302° zers., ll. in W., A., wl. in Ä., Bzl.; bildet krystallisierende Salze; $Ba \cdot C_8H_5O_5N + 2H_2O$, Nadeln. Das nach ERRERA aus der Dicarbonsäure beim Erhitzen mit konz. HCl auf 140—150° entstehende *6-Oxy-α-picolin*, C_6H_7ON, Krystalle aus Bzl., F. 159°, Nadeln aus W. mit Krystallwasser, bildet ein Chlorhydrat, $C_6H_7ON \cdot HCl + H_2O$, farblose Tafeln aus Chlf. + A., F. 117—118°, das beim Trocknen HCl verliert.

Bei 3-stdg. Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade geht der Pyrondicarbonsäureester in das *Anilid des α-Acetylisoaconitsäurediäthylesters*, $C_{18}H_{21}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot CH(COCH_3) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, Blättchen aus A., F. 188°, ll. in Chlf., Aceton, h. A., wl. in Bzl., Ä., über, unl. in Na_2CO_3; gibt mit $FeCl_3$ Braunfärbung. Kurzes Kochen mit alkoh. KOH verwandelt das Anilid in *1-Phenyl-6-methyl-2-pyridon-3,5-dicarbonsäure*, $C_{14}H_{11}O_5N = CH\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H) \text{———} CO \\ C(CO_2H) : C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle N \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., F. 265—267° (Zers.), ll. in h. A., Bzl., wl. in W., Ä. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{14}H_2O_5N$, Krystallpulver. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 136. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1022—32. Juni. Manchester. Univ. The SCHUNCK Lab.)

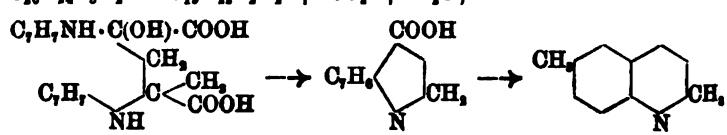
FRANZ.

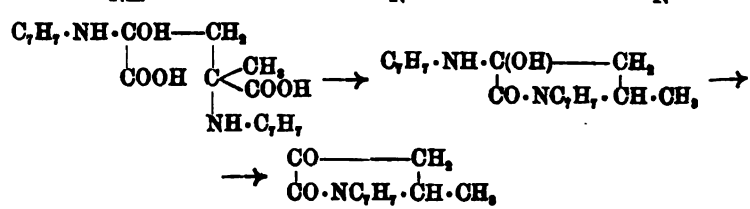
L. J. Simon, *Über den Mechanismus der Synthese der Stickstoffringe.* (Vergl. SIMON und CONDUCHÉ, Ann. Chim. et Phys. [8] **12**. 5; C. **1907**. II. 1187; SIMON und MAUGUIN, Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 361; C. **1908**. I. 1465.) Aus äquimolekularen Mengen *p-Toluidin* und *Brenztraubensäure* entsteht bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Chlf. in der Hauptsache ein wenig beständiges Übergangsprod. von der nebenstehenden Zus., aber keine Toluylbrenztraubensäure, wie Vf. früher angenommen hat. Durch k. W. wird die Substanz langsam, durch sd. W. rasch im Sinne der Gleichungen I. und II. zers. Durch

$$\begin{matrix}CH_3 \cdot C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COH \cdot COOH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad NH \cdot C_7H_7 \qquad NH \cdot C_7H_7\end{matrix}$$

I. $C_{20}H_{24}O_5N_2 = C_{12}H_{11}O_2N + CO_2 + H_2O + H_2 + C_7H_7NH_2$;

II. $C_{20}H_{24}O_5N_2 = C_{19}H_{22}O_2N_2 + CO_2 + H_2O$;

III. 

IV. 

wiederholte Einw. von sd. W. wird der Reaktionsmasse p-Toluidin u. eine Chinolincarbonsäure entzogen. Die zurückbleibende, braunschwarze M. gibt an Chlf. ein

Digitized by Google

Harz ab und läßt ein neutrales Nebenprod. zurück. 100 g des Prod. $C_{20}H_{24}O_5N_2$ liefern hierbei 40—45 g der Chinolinsäure nach Gleichung I. u. 6—7 g des neutralen Prod. nach Gleichung II. Diese Chinolinsäure ist identisch mit der *2,6-Dimethylchinolincarbonsäure*, swl. in k. A., sers. sich bei 265°, leichter beim Erhitzen mit überschüssigem Natronkalk in CO_2 und *2,6-Dimethylchinolin* vom F. 55°, bildet bei der Einw. von A. und HCl einen *Ester* vom F. 74°. Die Bildungsweise und Konstitution der S. ist daher die folgende (III.). Das bei der Einw. von sd. W. auf die Verb. $C_{20}H_{24}O_5N_2$ entstehende neutrale Prod. $C_{19}H_{22}O_3N_2$ geht unter dem Einfluß von A. und HCl-Gas in p-Toluidin und ein *Methyltolylketopyrrolidon* vom F. 110° über. Die B. und Umwandlung dieses neutralen Nebenprod. geht also im Sinne der Gleichung IV. vor sich. — Die gleiche Umwandlung des Produkts $C_{20}H_{24}O_5N_2$ in ein Gemisch cyclischer N-Verbb. vollzieht sich auch in Ggw. von A. und, wenn auch weit langsamer, in Ggw. von Ä. oder Chlf. — 1 kg Brenztraubensäure liefert 650 g Chinolinsäure, bezw. 325 g 2,6-Dimethylchinolin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1400—2. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Biberfeld, *Synthetisches Suprarenin.* (S. nächst. Ref.) Entgegen der Behauptung DIXONS (vgl. GUNN und HARRISON, Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 513; C. **1908**. I. 2045), daß synthetisches Suprarenin nur halb so wirksam sei, wie natürliches, stellt Vf. durch Tierverss. fest, daß zum mindesten die Steigerung des Blutdruckes für beide Prodd. die gleiche ist. Auch die optische Aktivität hat nach Verss. der Höchster Farbenwerke wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Wirksamkeit. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 626. 16/5. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

F. Stolz und **Flaecher**, *Über synthetisches Suprarenin.* (S. vorst. Ref.) Vff. stellten durch Verss. fest, daß das optisch-inaktive u. das linksdrehende Suprarenin eine vollständig gleiche physiologische Wrkg. haben. Um immer zuverlässige Resultate zu erhalten, ist es nötig, das Suprarenin vor Licht, Wärme und Luft zu schützen und Aufbewahrungsgefäße zu verwenden, die kein freies Alkali abgeben. Verss. haben ferner gezeigt, daß auch Röntgenstrahlen zersetzend einwirken. Bei Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln besitzt das synthetische Suprarenin eine größere Haltbarkeit, als die natürliche Substanz. Zum Schluß berufen sich Vff. noch auf die Untersuchungsresultate einer großen Zahl von Klinikern und Pharmakologen, welche beweisen, daß das synthetische Prod. dem natürlichen überlegen ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 626—27. 16/5.) HEIDUSCHKA.

Otto Fischer und **Fritz Römer**, *Zur Synthese der Phenylchinoxaline.* Die Konstitution des *α*- u. *β-Phenylnaphthochinoxalins*, die von O. FISCHER u. SCHINDLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 390; C. **1908**. I. 862) aus den beiden *α,β*-Naphthazinen durch Abbau über die Diketoprodd. erhalten wurden, sollte durch Synthese sicher gestellt werden, insbesondere da das von FEIST u. ARNSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 3174; C. **96**. I. 432) aus *β*-Naphthochinon u. Phenyläthylendiamin erhaltene und als Phenylnaphthochinoxalin beschriebene Prod. abweichende Eigenschaften zeigt. Letzteres hat sich als ein durch hydro-, resp. chinhydronartige Verbb. verunreinigter Körper erwiesen. Die beiden Chinoxaline entstehen bei der Einw. von *α,β*-Naphthylendiamin in A. auf das Bromacetophenon jedoch in ungenügender Ausbeute. Bessere Resultate erzielt man, wenn man statt der Bromverb. das Isonitrosoacetophenon mit o-Diaminen kondensiert.

Beim Kochen von Isonitrosoacetophenon mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. erhält man das *β-Phenylchinoxalin*. — Kocht man das Isonitrosoacetophenon mit *α,β*-Naphthylendiamin in methylalkoh. Lsg., so scheidet sich ein Gemisch der beiden *Phenylnaphthochinoxaline* aus. Gibt man zu einer konz., alkoh. Lsg. des-

Digitized by Google

selben kons. HCl, so krystallisiert das *salzsaure Salz der α-Verb.* in gelben Prismen aus. Aus diesem wird durch Zers. mit W. die freie Base, $C_{18}H_{12}N_2$, in fast farblosen Nadeln erhalten. Beim Erwärmen mit W. und Na-Acetat scheidet die Mutterlauge der salzsauren α-Verb. das *β-Phenylnaphthochinoxalin*, $C_{18}H_{12}N_2$, aus, das aus A. oder Methylalkohol in fast farblosen Prismen gewonnen wird. — Beide Chinoxaline sind mit Wasserdampf schwer flüchtig und werden mit Zinkstaub u. Essigsäure zunächst rot gefärbt, schließlich entfärbt. — Wendet man bei obigem Verf. A. statt des Methylalkohols an, so entstehen rote, wl. Nebenprodd.; ihre B. unterbleibt, wenn man dem Reaktionsgemisch etwas salzsaures Hydroxylamin zusetzt. — Zur Wiederholung des Vers. von FEIST u. ARNSTEIN wurden β-Naphthochinon und Phenyläthylendiamin in sd. A. zur Rk. gebracht. Aus der hierbei erhaltenen Krystallmasse ließ sich eine einheitliche Verb. nicht gewinnen; durch Kochen mit alkal. Ferricyankaliumlsg. und Durchleiten von überhitztem Wasserdampf konnte in geringer Menge ein Gemisch der beiden Phenylnaphthochinoxaline isoliert werden. — Kocht man Äthylendiaminchlorhydrat und β-Naphthochinon in A. in Ggw. von Soda, so erhält man das *Naphthochinoxalin;* Prismen aus A. — Pikrat, $C_{18}H_{11}O_7N_5$. Gelbe, wl. Nadeln aus A. F. 171°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2350—53. 11/7. [22/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Biltz, *Über Versuche zur Gewinnung von aliphatisch substituierten Oxytriazinen und Dihydrooxytriazinen.* (Nach Verss. von **P. Horrmann**.) Vf. hat versucht, aliphatisch substituierte Oxy- und Dihydrooxytriazine zu erhalten, und ist zu dem Ergebnis gekommen, die Erfahrungen von DIELS bestätigend, daß es vor der Hand nicht möglich ist, nach den in der aromatischen Reihe bewährten Methoden dieselben darzustellen (vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1417 und LIEBIGS Ann. **339**. 279; C. **1905**. I. 1412 und II. 47).

Zunächst wurden die Verss. von DIELS (DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 347; C. **1902**. I. 568; DIELS u. VAN DORP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3183; C. **1903**. II. 938; DIELS und JOST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3292; C. **1902**. II. 1246; v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 1411; C. **88**. 783 und SCHULZE, Diss. Kiel 1906) wiederholt; da das *Diacetylmonosemicarbazon* sich in verd. NaOH zu einer gelben Lsg. löst, lag der Gedanke nahe, daß unter Wasserabspaltung das Dimethyloxytriazin entstanden sei; doch fiel beim Ansäuern der Lsg. unverändertes Diacetylmonosemicarbazon wieder aus, u. auch das rein dargestellte Na-Salz erwies sich als das Salz dieser Verb.; auch führten andere Verss., aus der gelben alkal. Lsg. Derivate des Dimethyloxytriazins zu gewinnen, nicht zum Ziel.

Bei der Einw. von Harnstoff auf Diacetylmonoxim beim längeren Stehen oder 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ihrer kons. alkoh. Lsgg. mit kons. H_2SO_4 oder HCl entstand ein Gemisch von *Diacetyldioxim*, $C_4H_8O_2N_2$, und *Dimethylacetylendiurein*, $C_8H_{10}O_2N_4$, das sich durch Sublimation im CO_2-Strom trennen ließ; F. des Diacetyldioxims 245—246° (k. Th.); Diacetat, $C_8H_{12}O_4N_2$, F., aus A. krystallisiert, 115°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer in Lg.; es zers. sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren. Durch die B. des dunkelroten Ni-Salzes des Diacetyldioxims (vgl. TSCHUGAJEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2520; C. **1905**. II. 651), das sich beim Erhitzen auf ca. 310° explosionsartig zers., gelingt ein deutlicher *Nachweis von Nickel* noch mit wenigen Tropfen einer Lsg., die 1 g Ni in 100 l W. enthält. — Die Verdrängung einer Oximgruppe durch Harnstoff wurde vom Vf. gelegentlich beim Kochen von *Benzoinoxim* u. *Harnstoff* in Eg.-Lsg. und Eingießen in W., wobei *Diphenylglyoxalon*, F. 324°, ausfiel, beobachtet.

Diacetyloximsemicarbazon, $C_5H_{10}O_2N_4$ (vgl. SCHULZE, Diss. Kiel 1906). B. durch Mischen von Lsgg. von Diacetylmonoxim und Kaliumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in W. F. 259—260° (k. Th.) unter Zers.; in den meisten Lösungsmitteln

Digitized by Google

swl., sl. in Nitrobenzol, Anilin, Amylalkohol und Eg., etwas l. in sd. W. Beim längeren Kochen mit Eg. scheint es sich zu einem Gemisch von Dioxim und Disemicarbazon umzusetzen; beim Verreiben mit konz. H_2SO_4 löst es sich langsam und scheidet sich auf Zusatz von W. unverändert wieder aus. Ein Oxytriazin konnte unter Austritt von Hydroxylamin nicht aus der Verb. erhalten werden. Beim Erwärmen im Rohr auf 110° mit Acetylchlorid zers. es sich völlig. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Monoacetat, $C_7H_{12}O_3N_4$, gebildet; aus A. Nadelbüschel, F. 216°; ll. in Eg., l. in A. und Anilin, wl. in den übrigen üblichen Lösungsmitteln.

Verss., aus *Dimethylketolsemicarbazon*, $C_5H_{11}O_2N_3$, F. 194—195° (k. Th.), aus 20 Tln. W. umkrystallisiert, ein Dimethyldihydrooxytriazin zu erhalten, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Beim Erhitzen auf 200° spaltete es zwar W. ab, aber die zurückbleibende M. ließ sich nicht krystallisieren oder reinigen; aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 schied W. wahrscheinlich Diacetyldisemicarbazon ab. Beim Kochen von Dimethylketol, Semicarbazidchlorhydrat und Eg. trat Zers. ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1880—86. 13/6. [18/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Zd. H. Skraup und **E. v. Hardt-Stremayr**, *Über den sogenannten Amidstickstoff der Proteine.* (Vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 91; C. **1908**. I. 1709.) Die Vff. bestimmten die Mengen des Amidstickstoffs bei verschiedener Dauer der Hydrolyse und Anwendung von HCl verschiedener Konzentration bei *Casein*, *Edestin*, *Serumglobulin*, *kryst. Ovalbumin*, *Gelatine*, sowie *bei der Lysalbinsäure* u. *Protalbinsäure*. Dabei stellte sich heraus, daß die Vff. in allen untersuchten Proteinen geringeren Amid-N fanden, als bisher angegeben (nach COHNHEIMS Tabelle Casein, Edestin, Globulin, Ovalbumin und Gelatine 1,8, 1,7, 1,5 u. 0,4, nach den Vff. 1,6, 1,6, 1,0, 1,1 u. 0,0. Bei kürzerer Einw. von konz. und auch verd. SS. sind schon nach 15 Min., in ersterem Falle selbst nach 5 Min. rund $^2/_3$ und darüber des überhaupt leicht abspaltbaren N ausgetreten, das letzte Drittel tritt von da ab erst bei gesteigerter Einw. aus. Danach dürfte die Hauptmenge des Amid-N bei den ersten Spaltungen des Proteinmoleküls frei werden, bei welchen das Protein zunächst in Albumosen übergeht. *Die B. der Albumosen* ist demnach kein ausschließlich hydrolytischer Prozeß, sondern begleitet von einer NH_3-Abspaltung, die entweder mit der Albumosenbildung direkt verknüpft ist oder sekundär aus den Albumosen erfolgen kann. Lysalbinsäure u. Protalbinsäure zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit den Albumosen. Bei ihrer Hydrolyse durch SS. tritt gleichfalls die Hauptmenge des Amid-N schon anfänglich aus. Daraus kann man schließen, daß die Abspaltung von Amid-N auch vor sich geht, wenn die primären Albumosen weiter abgebaut werden. (Monatshefte f. Chemie **29**. 255—62. 21/4. [6/2.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* (Fortsetzung von C. **1908**. I. 1978.) Vf. beendet die Aufzählung der auf Blütenfarbstoffe geprüften Pflanzen und beginnt dann eine historische Darlegung der Theorien über Pflanzenfärbung. (Pharmaceut. Review **26**. 141—50. Mai.) HELLE.

J. Laborde, *Über den Ursprung des roten Farbstoffs der roten Trauben und anderer pflanzlicher Organe.* Behandelt man die festen Bestandteile grüner Trauben von weißen oder roten Weinstöcken 30 Minuten mit 2%ig. HCl unter Druck bei 120°, so erhält man eine prächtig weinrote Fl. und einen Rückstand, der an alkohol-

Digitized by Google

haltiges W. noch eine große Menge Farbstoff abgibt. Die gleiche Rk. wird durch die getrockneten Trester weißer Trauben und die jungen Sprossen weißer oder roter Weinstöcke hervorgerufen. Diese Farbstoffbildung ist auf eine Umwandlung der Tannoide allein — ein Glucosid ist nicht vorhanden — zurückzuführen; es entsteht ein in saurem W. l. roter Farbstoff, ein in reinem W. swl., in alkoholhaltigem W. dagegen ll. roter Farbstoff und ein brauner, in W. und A. unl. Farbstoff, der an den durch tiefgehende Oxydation unl. gemachten Farbstoff der Rotweine erinnert. Der durch verd. HCl erzeugte rote Farbstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem normalen Farbstoff der *Rotweine*. Die gleichen chromogenen Eigenschaften kommen auch den Tannoiden des Hopfens, des Kirsch- u. Pflaumenbaumes, des wilden Weines etc., nicht aber denjenigen der gewöhnlichen Eiche zu. Diese Wrkg. der verd. HCl hat mit derjenigen der verd. H_2SO_4 auf gewisse Tannine nichts gemein, vielmehr handelt es sich hier wohl um eine der B. von Gallussäure aus Gallusgerbsäure analoge Rk. und um die Mitwirkung eines Enzyms.

Erhitzt man die 2% KOH enthaltende Lsg. eines dieser *Tannine* einige Augenblicke zum Sieden und setzt die Fl. sodann einer genügenden Lüftung aus, so nimmt sie auch hier noch eine intensive weinrote Färbung an. Bei einer aus den Kernen von weißen oder roten Trauben hergestellten Fl. schlägt die weinrote Farbe bei fortgesetzter Oxydation innerhalb einiger Stunden oder beim Ansäuern in Hellgelb um, kehrt aber mit der Alkalinität wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1411—13. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Ssamojlow, *Über den Einfluß der Gerinnung des Blutes auf die Leitfähigkeit desselben*. (Gemeinschaftlich mit **Antonina Pheophilaktowa**.) Wie die Verss. zeigen, ist ein deutlich ausgesprochener Einfluß der Gerinnung auf die Leitfähigkeit des Blutes nicht zu konstatieren. Das Serum des defibrinierten Blutes leitet (trotz der Beimischung der roten Blutkörperchen), wenn nicht immer, so doch in vielen Fällen besser als das blutkörperchenfreie Serum des koagulierten Blutes. (Biochem. Ztschr. **11**. 210—25. 27/6. Kasan. Physiol. Lab. der physik.-mathem. Fakultät d. Univ.) RONA.

G. Buglia, *Veränderungen der Oberflächenspannung des Blutserums unter dem Einfluß von verschiedenen Elektrolyten*. Vf. untersuchte die Einw. verschiedener Elektrolyte (H_2SO_4, HCl, $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_4$) auf die Oberflächenspannung des Blutserums. Die Ergebnisse sind in Tabellen und Kurven (cf. Original) niedergelegt. (Biochem. Ztschr. **11**. 311—30. 1/7. Neapel. Physiol. Inst. d. K. Univ.) RONA.

C. A. Pekelharing, *Ein paar Bemerkungen über Fibrinferment*. Aus den Verss. des Vfs. (cf. Original) ergibt sich, daß die Annahme, daß das Blutserum neben dem Fibrinferment noch irgend ein Proferment enthält, nicht begründet ist. Auch die Annahme von Thrombokinase und Thrombogen ist nicht gerechtfertigt. (Biochem. Ztschr. **11**. 1—11. 27/6. Utrecht.) RONA.

E. Hekma, *Ein Beitrag zur Verwendung von citronensaurem Natrium im Dienste von Untersuchungen über Phagocytose*. (Vgl. Biochem. Ztschr. **9**. 512; C. **1908**. I. 2186) Als Hauptresultate seiner Unterss. gibt Vf. die folgenden an: Das Pferdeblut läßt sich während einer für die Leukocytensammlung genügend langen Zeit flüssig erhalten, wenn das Blut aufgefangen wird in einer gleichen Menge einer 0,4%ig. Lsg. von citronensaurem Natrium in physiologischer Kochsalzlsg. Das phagocytäre Vermögen der Pferdeblutleukocyten bleibt ganz intakt, wenn die Leukocyten, nachdem während einer gewissen Zeit eine 0,2%ige Citratkochsalzlsg. auf sie eingewirkt hat, in physiologischer Kochsalzlsg. ausgewaschen werden und

Digitized by Google

in letzterer Lsg. zur Verwendung kommen. (Biochem. Ztschr. **11**. 177—85. 27/6. Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Svante Arrhenius, *Hämolytische Versuche.* Eine kürzere Mitteilung der ausführlichen Arbeit in den Meddelanden fr. K. Vetenskapsakademiens Nobelinst. **1**. Nr. 10 (C. **1908**. I. 1716). (Biochem. Ztschr. **11**. 161—71. 27/6.) RONA.

L. W. Famulener und **Thorwald Madsen**, *Die Abschwächung der Antigene durch Erwärmung (Vibriolysin, Tetanolysin, Ziegenserum-Hämolysin).* Die Abschwächung der in Frage kommenden Lysine mit der Temp. läßt sich durch die monomolekulare Formel ausdrücken. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temp. folgt der ARRHENIUSschen Gleichung: $\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{\mu}{2}\frac{T_1-T_2}{(T_1T_2)}}$; μ war für Vibriolysin 128570, für Tetanolysin 173300, für Ziegenserum 198500. — Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von einer Reihe von „Katalysatoren" beeinflußt; z. B. von S. und Alkali, die gewöhnlich beschleunigend wirken, ohne die monomolekulare Rk. zu ändern. (Biochem. Ztschr. **11**. 186—209. 27/6. Kopenhagen. Statens Seruminstitut.) RONA.

C. Neuberg, *Lipolyse, Agglutination und Hämolyse.* 4. Mitteilung. Die zur Lösung der Frage, ob die Lipolyse am Zustandekommen der Hämolyse, bezw. Agglutination beteiligt ist, oder ob die Fettspaltung nur eine zufällige Begleiterscheinung ist, angestellten Verss., die eine Trennung beider Wrkgg. bezweckten, verliefen alle negativ. (Biochem. Ztschr. **11**. 400—3. 1/7. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Japelli, *Untersuchungen über die Speichelabsonderung. III. Einfluß der Frequenz, Intensität und Dauer der elektrischen Reize auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichels.* Zwischen den Eigenschaften des elektrischen Reizes und den physiko-chemischen Eigenschaften des *Speichels* bestehen bestimmte und konstante Beziehungen, so daß man durch geeignete Modifikation des Reizes, wenigstens mit einer gewissen Annäherung, einen Speichel von vorauszusehendem, osmotischem Druck erhalten kann. Den größten Einfluß auf die physiko-chemischen Eigenschaften des Speichels übt die Reizfrequenz aus: Reize von hoher Frequenz erzeugen einen konzentrierteren Speichel und umgekehrt. Ist der Reiz von niederer Frequenz, so sind Änderungen der Intensität wenigstens teilweise imstande, den Mangel an Frequenz zu kompensieren. Bei einer gegebenen Form des Reizes hat die größere Dauer der Reizung stets die Wrkg., daß sie die molekulare Konzentration und die Menge des Sekrets erhöht. — Der durch Reizung des zentralen Stumpfes eines Lingualisastes erhaltene Reflexspeichel ist gewiß viel weniger konzentriert als der durch Reizung der Chorda erhaltene, auch wenn die Reizfrequenz genau die gleiche bleibt. Mit der Zunahme der Frequenz der Reize nimmt die Geschwindigkeit der Absonderung zu, die Latenzzeit wird abgekürzt u. die posthume Phase verlängert. Die Geschwindigkeit der Absonderung schwankt in demselben Sinne wie der osmotische Druck des Speichels. (Ztschr. f. Biologie **51**. 127—76. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

R. O. Herzog und **H. Kasarnowski**, *Über die Diffusion von Kolloiden II.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 1; C. **1907**. II. 661.) Die Verss. zeigen, das mit Hilfe der Diffusionsbest. Gemische ähnlicher Stoffe als solche erkannt werden können. *Trypsin* (GRÜBLER, MERCK, Pankreatin) stellt ein Fermentgemisch dar. — Der Diffusionskoeffizient der Kolloide stellt eine physikalische Konstante

Digitized by Google

dar, solange die Lsg. stabil ist. Bis jetzt konnte nur bei hydrophilen Kolloiden, nicht bei Suspensionen Diffusion beobachtet werden. — Die mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten berechneten Molekulargewichte stimmen der Größenordnung nach mit den auf anderen Wegen gewonnenen Resultaten überein. Es ergeben sich die Mol.-Gewichte für *Ovalbumin* 17000, *Ovomukoid* 30000, *Pepsin* (Lab) 13000, *Invertin* 54000, *Emulsin* 45000. (Biochem. Ztschr. **11**. 172—76. 27/6. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

Jacques Loeb, *Über den Unterschied zwischen isosmotischen und isotonischen Lösungen bei der künstlichen Parthenogenese.* Die hypertonische Lsg. bei der künstlichen Parthenogenese ist nur als ein korrigierendes Mittel zu betrachten und dient nur dazu, gewisse chemische Prozesse, die durch die künstliche Membranbildung angeregt werden, in die richtigen Bahnen zu lenken. Dazu ist es nötig, daß das Ei eine gewisse Zeit in einem Medium bleibt, in dem ihm W. entzogen wird. — Isosmotische Lsgg. sind für die Eizelle im allgemeinen nicht isotonisch. Die Abweichungen der Isotonie von den berechneten Werten lassen sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß das Ei für die Salze, resp. Ionen des Seewassers durchgängig ist, daß aber die Salze erheblich langsamer durch das Protoplasma diffundieren als W., und daß erhebliche Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener gel. Stoffe bestehen. Nach zunehmender Geschwindigkeit geordnet, ist die Reihenfolge der Diffusionsgeschwindigkeiten für das Seeigelei: Rohrzucker, Traubenzucker, $CaCl_2$, $MgCl_2$, LiCl, Glycerin, NaCl, Harnstoff, wobei Rohrzucker der am langsamsten diffundierende Stoff ist. (Biochem. Ztschr. **11**. 144—60. 27/6. Herzstein Research Lab. of the Univ. of California.) RONA.

Lafayette B. Mendel, *Der Einfluß der Nahrung auf die chemische Zusammensetzung des Tierkörpers.* Die Arbeit gibt Analyse ganzer Mäuse, die mit verschiedenartiger Nahrung gefüttert werden. (Cf. Tabelle im Original.) Der Gehalt an W. und an Fett zeigt eine sehr konstante Beziehung; der an N innerhalb enger Grenzen über oder unter 16%. Dies ist ein weiterer Beweis für das Bestreben des tierischen Organismus, die Zus. seiner Proteine konstant zu erhalten. (Biochem. Ztschr. **11**. 281—93. 1/7. 1908. Yale Univ. New-Haven. Sheffield Lab. of Physiolog. Chemistry.) RONA.

Rudolf Höber und **Felicja Kempner**, *Beobachtungen über Farbstoffausscheidung durch die Nieren.* Injiziert man Fröschen intravenös die Lsgg. verschiedener lipoidunlöslicher Farbstoffe, so findet man, daß solche, die stark kolloidale Eigenschaften haben (Berliner Blau, Violettschwarz, Benzoazurin etc.) von den Nierenzellen nicht, die weniger stark kolloidalen, bezw. halbkolloidalen (Indigcarmin, Ponceau, Säurefuchsin etc.) leicht aufgenommen werden. Trotz hochkolloidaler Eigenschaften werden Kongorot und Bayerisch Blau leicht aufgenommen. — Es ist zweifelhaft, ob ausgesprochen kolloidale Stoffe direkt von den Zellen der höheren Tiere aufgenommen werden können. (Biochem. Ztschr. **11**. 105—20. 27/6. Zürich. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Dodo Rancken und **Robert Tigerstedt**, *Zur Kenntnis der Temperatur im menschlichen Magen.* Die Temp. des Magens ist konstant um etwa 0,20° höher als die des Rectums. Die Magenverdauung verläuft nicht mit einer deutlich nachweisbaren Temperaturerhöhung. (Biochem. Ztschr. **11**. 36—46. 21/6. Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

John C. Hemmeter, *Die Wirkung der Totalexstirpation sämtlicher Speicheldrüsen auf die sekretorische Funktion des Magens beim Hunde.* Bei Hunden mit

Digitized by Google

einfacher Magenfistel bewirkt die Exstirpation sämtlicher Speicheldrüsen eine ausgesprochene Verminderung der Magensaftsekretion. Letztere erfährt eine vorübergehende Wiederherstellung durch intravenöse oder peritoneale Injektion (nicht durch Zufuhr per os) von Extrakten, die aus den Speicheldrüsen normaler Hunde hergestellt worden sind, u. zwar auch dann, wenn der Magen vom Zentralnervensystem isoliert ist. (Näheres cf. Original.) (Biochem. Ztschr. **11**. 238—59. 27/6. Baltimore. Physiol. Inst. d. Univ. Maryland.) RONA.

Osw. Polimanti, *Physikalisch-chemische Veränderungen einiger normalen Flüssigkeiten während ihres Fäulnisprozesses.* Der osmotische Druck des menschlichen *Harnes* während des Fäulnisprozesses zeigt in den ersten 14 Tagen bedeutende Schwankungen, dann steigt die Kurve der molekularen Konzentration rapid und bleibt 3—4 Monate konstant, um dann zu sinken. Die Viscosität der Fl. nimmt in den 1—2 Monaten beständig zu und sinkt nachher allmählich. Zwischen spezifischem Gewicht, Viscosität und molekularem Druck besteht eine enge Beziehung. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch während des Fäulnisprozesses beim *Ochsen-* und *Hundeblutserum*. Nach anfänglicher Schwankung erhöht sich — während der Fäulnisprozeß sich in voller Entw. befindet — der osmotische Druck. — Für die *menschliche-, wie für Ochsengalle* konnte gefunden werden, daß bei diesen eine Erhöhung des osmotischen Druckes u. der Viscosimetrie gleichzeitig mit dem Fäulnisprozeß eintritt. (Biochem. Ztschr. **11**. 260—71. 27/6. Rom.) RONA.

R. C. Van Leersum, *Über die Ausscheidung von Aminosäuren während der Schwangerschaft und nach der Entbindung.* Die Unters. der betreffenden Harnportionen erfolgte nach der Methode von PFAUNDLER. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Nd. wurde mit 20 ccm 10%ig. KCl-Lsg. gemischt, wodurch der Überschuß von Phosphorwolframsäure entfernt wurde. Im allgemeinen sind die Werte für den Aminosäurestickstoff bei Schwangeren sowohl vor als nach der Entbindung im Vergleich mit den Werten bei gesunden Männern größer (ca. 10% gegen 3—7%). Die Toleranz gegen eingeführte Aminosäuren war eine verschiedene. (Biochem. Ztschr. **11**. 121—36. 27/6. Leiden.) RONA.

F. Quade, *Über die Totalsynthese des Eiweißes im tierischen Organismus.* Zusammenfassender Bericht über die hierher gehörenden Arbeiten. (Naturw. Rundsch. **23**. 353—55. 9/7. Berlin.) RONA.

Ernst Weinland, *Über die Bildung von Fett aus eiweißartiger Substanz im Brei der Calliphoralarven.* (*Weitere Beobachtungen an Calliphora Nr. 5.*) Die Vers., bzgl. deren Einzelheiten auf das ausführliche Original verwiesen werden muß, ergeben, daß die Larven von Calliphora aus *eiweißartiger Substanz* (Wittepepton, gefressenes Fleisch), *Fett*, und zwar höhere, nicht flüchtige Fettsäure zu bilden vermögen. Diese Fettbildung läßt sich sowohl beim intakten Tier, als auch mit dem Brei der Larven (unter Zusatz von Pepton und W.) erhalten, u. zwar ist die Fettbildung bei letzteren stärker. Die Wrkg. kommt dem larvalen Gewebe selbst zu. Bei frisch gelegten Eiern ließ sich das Fettbildungsvermögen nicht beobachten. Das Fettbildungsvermögen ist nicht gleichmäßig während der ganzen Dauer der Larvenzeit, sondern schwankt, bald ist es stark, bald gering: es liegt hier ein Zustandswechsel vor, der wahrscheinlich mit der Häutungsperiode der Larven zusammenhängt. Am stärksten ist die Fettbildung da, wo wenig Fett im Gewebe enthalten ist. — Ggw. von Sauerstoff ist für die B. von Fett aus Eiweiß nicht erforderlich; diese findet anoxybiotisch statt. Ob auch im oxybiotischen Vers. eine Fettbildung stattfindet, läßt sich zurzeit nicht sagen. Steigende Temp. begünstigt

Digitized by Google

die Fettbildung. Der Chemismus des in Frage kommenden Prozesses wird durch die Annahme einer Desamidierung u. der Abspaltung von CO_2 verständlich. (Ztschr. f. Biologie **51**. 197—278. München. Physiol. Inst.) RONA.

L. **Sabbatani**, *Physikalisch-chemische Betrachtungen über die pharmakologische und toxische Wirkung von Quecksilber.* Vf. zeigt in seiner zusammenfassenden Darst. der pharmakologischen und toxischen Wrkg. des Quecksilbers, daß eine physikalisch-chemische Betrachtung eine vollkommene Erklärung derselben geben kann. (Biochem. Ztschr. **11**. 294—310. 1/7. Parma. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Reidemeister, *Über den Einfluß von Säure- etc. Zusatz auf die Festigkeit des Agars.* Zur Aufklärung der bei der Herst. von Nähragar seit langem beobachteten Schwierigkeiten stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, in denen das Verhalten des Agars gegen verschiedene SS., H_3PO_4, HNO_3, $C_2H_2O_4$, gegen Chlorammon, Kalisalpeter, Monokaliumphosphat, KOH, Pflaumensaft, ferner gegen Mischungen von Monokaliumphosphat und Kalisalpeter geprüft wurde. Auch wurden verschiedene Lösungsbedingungen in dest. W., Lösung des Agars unter Druck etc. berücksichtigt. Es konnte festgestellt werden, daß saurer Pflaumensaft den Agar mehr oder weniger verändert. Ein Gemisch von Kalisalpeter und Monokaliumphosphat bewirkt Veränderungen, die mit dem Steigen des Monokaliumphosphatgehaltes wachsen. Die beiden Salze allein sind ohne Wrkg. Plötzliche Abkühlung auf $+5^\circ$ bewirkt keine Veränderung. Durch Zusatz von S. nach dem Lösen können die Grenzen, bei denen Agar seine Erstarrungsfähigkeit verliert, bei 1 u. 2% heraufgesetzt werden. Durch Hineindiffundieren von S. in den Agar kann die Acidität bedeutend erhöht werden. Der Agar unterliegt beim Erhitzen ähnlichen Erscheinungen wie die Gelatine. Von Zersetzungsprodd. wurde ein FEHLINGsche Lsg. reduzierender Körper beobachtet. HNO_3, H_2SO_4, HCl, Oxal- u. Weinsäure spalten den Agar schon im Reagensglase. Die Grenzen, bei denen ein in schräger Schicht erstarrter Agar mit verschiedenen Zusätzen beim Aufrichten des Röhrchens noch seine schräge Schicht bewahrt, sind in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **25**. 42—52. 23/6. [29/4.] Halle a/S.) BRAHM.

Helene Krzemieniewska, *Zur Ernährung des Azotobacters.* Im Gegensatz zu den Angaben von GERLACH und VOGEL (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **10**. 636; C. **1903**. II. 679) wird festgestellt, daß in kalifreien Lsgg. von Glucose, $MgSO_4$ und $CaHPO_4$ auf Impfung mit Reinkulturen von *Azotobacter* weder Wachstum, noch Stickstoffbindung eintritt. Rubidium vermag das Kalium nicht zu ersetzen; es wirkte in den beobachteten Fällen sogar schädlich. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 445—48. Mai. Krakau.) MEISENHEIMER.

V. Staněk und **O. Miákovský**, *Kann Betain als Stickstoffnährsubstrat der Hefe betrachtet werden?* (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 583—86. Juli. — C. **1908**. I. 146.) BRAHM.

Hugo Fischer, *Zur Geschichte des Gärungsproblems.* Übersicht der Entw. u. der Tatsachen des Gärungsproblems. (Naturw. Rundsch. **23**. 313—16. 18/6. Berlin.) RONA.

W. Palladin, *Beteiligung der Reduktase im Prozesse der Alkoholgärung.* Läßt man *Zymin* mit einer 2,5%ig. Lsg. von selenigsaurem Natrium stehen, so scheidet

Digitized by Google

sich binnen 24 Stdn. ein roter Nd. von metallischem Selen ab; kocht man die Lsg. mit dem Zymin vorher auf, so tritt keine Veränderung ein, ein Beweis für die enzymatische Natur der *Hefereduktase*. Starke Glucosezusätze verzögern die Selenabscheidung erheblich. Glycerin, Milchzucker und Mannit sind ohne Einfluß, Saccharose wirkt schwächer hemmend als Glucose, noch weniger Galaktose. Auch die Entfärbung von Methylenblaulsgg. durch Zymin wird durch die Ggw. von Glucose verlangsamt. Vf. zieht aus diesen Verss. den Schluß, daß die Reduktase an dem Prozesse der Alkoholgärung beteiligt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 81—88. 11/6. [23/4.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) MEISENHEIMER.

Charles Richet, *Über die Wirkung schwacher Dosen auf physiologische Vorgänge und auf die Gärungen im besonderen.* Metallsalzlsgg. (Salze des Silbers, Platins, Thoriums, Bariums, Kobalts, Vanadins, Mangans, Lithiums) zeigten ohne Ausnahme folgende Wrkg. auf den Ablauf der *Milchsäuregärung*. Für sehr starke Dosen (0,0—0,01 g pro l) keine Verzögerung; für starke Dosen (0,001—0,0001 g pro l) eine Verzögerung; für mittlere Dosen (0,00001—0,000001 g pro l) Beschleunigung; für schwache Dosen (0,0000001 g pro l) eine sekundäre Verzögerung; für sehr schwache Dosen (0,00000001—0,000000001 g pro l) eine sekundäre Beschleunigung. Das Thallium allein zeigte die Periode der sekundären Beschleunigung nicht. Diese Beobachtung regt zu einer Hypothese an, nach welcher die Materie bei außerordentlicher Verdünnung als solche verschwinden und sich in elektrische Kräfte (Elektronen) verwandeln würde. Jedenfalls muß die Wrkg. unglaublich schwacher Dosen als festgestellt betrachtet werden. (Biochem. Ztschr. **11**. 273 bis 280. Paris.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Fettick, *Über die antibakterische Wirkung des Lysoforms, mit besonderer Berücksichtigung der in der Milchwirtschaft vorkommenden Bakterien. Das Lysoform im Dienste der hygienischen Milchproduktion.* Es sollte die Einw. des Lysoforms auf die die Milch-, Käse- und Butterfehler bedingenden Kleinwesen erforscht und geprüft werden, ob und wie es bei der Milchgewinnung verwendet werden könne. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß dem Lysoform eine starke baktericide Wrkg. zukommt, und daß es sich gut zur Gewinnung einer keimarmen Milch eignet.

Das Lysoform ist eine alkal., ölige Fl., die Seife und 7,2—8% Formaldehyd enthält; es ätzt die Haut nicht und greift Metallgegenstände auch nach längerer Einw. nicht an. Eine 2—5%ige wss. Lysoformlsg. tötet alle untersuchten Kleinwesen ab; Schimmelpilze leisten größeren Widerstand als Bakterien. Wurden Räumlichkeiten damit desinfiziert, so nahm die in diesen befindliche Milch keinen Formaldehyd auf. Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Lysoforms, Stallungen u. Räumen, in denen Milch verarbeitet wird, die darin leicht auftretenden üblen Gerüche zu nehmen. Mit Kalk verrieben, dient Lysoform zum Desinfizieren von Wänden, Holzgeräten etc. Werden vor dem Melken die Euter mit 2%ig. Lysoformlsg. abgerieben, so läßt sich eine bedeutend keimärmere Milch als bei einfachen Wasserwaschungen gewinnen. Der Keimgehalt fiel im Durchschnitt von 94197 bei letzteren auf 29075 Keime in 1 g Milch bei Lysoformbehandlung. Die Platten wurden 2 Stunden nach dem Melken gegossen und 3 Tage darauf gezählt. Lysoform ist zu beziehen von Dr. KELETY u. MURÁNYI (Ujpest). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 300—11. Juli. Magyaróvár. Kgl. ung. Milchwirtschaftl. Vers.-Stat. Vorstand: Prof. E. UJHELYI.) RÜHLE.

C. Edward Sage, *Die keimtötende Wirkung von Liquor cresolis compositus,*

Digitized by Google

B. P. C. (Vgl. QUANT, Pharmaceutical Journ. [4] **25**. 778; C. **1908**. I. 546.) Vf. hat aus einer großen Zahl verschiedener Handelskresolen je eine Probe Liq. cresolis comp. hergestellt u. diese dann in verschiedener Verdünnung unter denselben Bedingungen auf B. Typhosus einwirken lassen, und in gleicher Weise auch reines Phenol. Aus den Resultaten dieser Verss. ergab sich, daß der Liq. cresolis comp. in seiner Wirksamkeit sehr schwankt u. entsprechend der keimtötenden Kraft der zur Herst. verwendeten Kresole, ist er $1^1/_4$—$3^3/_4$-mal wirksamer als reines Phenol. (Pharmaceutical Journ. [4] **26**. 730. Mai.) HEIDUSCHKA.

M. Siegfeld, *Milch und Molkereiprodukte.* Bericht über den Stand auf diesem Gebiet im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 673—75. 15/7. 686—88. 18/7.) BLOCH.

A. J. J. Vandevelde, *Über Milchzucker zerstörende Enzyme in der Milch.* (Vgl. Mem. cour. Acad. sciences Belgique **1907**; C. **1908**. I. 152.) Der Milchzucker wird in der rohen Kuhmilch zers., und zwar durch Fermente, da die Zerstörung in der gekochten Milch nicht und in der Formolmilch wenig stattfindet. Die Wrkg. der betreffenden Enzyme besteht in keiner gewöhnlichen Inversion zu d-Glucose u. d-Galaktose, wohl aber in einer Umsetzung zu reduzierenden Verbb., deren Natur noch der Aufklärung bedarf. (Biochem. Ztschr. **11**. 61—66. 27/6. Gent.) RONA.

H. G., *Pflanzenmargarine.* Die chemischen Kennzahlen schwanken, je nach der Jahreszeit, in der die Margarine bereitet wird, und zwar wurden für *Sanella* (vgl. Pharm. Zentralhalle **48**. 16; C. **1907**. I. 653) folgende Werte gefunden:

	Refraktometer-zahl	REICHERT-MEISSLsche Zahl	POLENSKEsche Zahl	VZ.
Im Sommer bei 40° . .	38,5	7,92	15,6	247,0
Im Winter bei 40° . .	42,0	6,50	11,2	238,76

Tomor scheint das gleiche Präparat zu sein. Eine Probe davon hatte eine VZ. von 250,1, POLENSKEsche Zahl 15,88, REICHERT-MEISSLsche Zahl 7,98. Die Literatur weist auch hier, wie bei Sanella wechselnde Kennzahlen auf, es fehlt jedoch nie der vorgeschriebene Sesamölgehalt. Der Erstarrungspunkt (nach POLENSKE) lag bei 11° bei 17,6, der F. bei 23,6, somit war die Differenzzahl = 6. Die pflanzliche Margarine ist schwach gefärbt u. gesalzen, an Stelle von tierischer Milch ist Mandelmilch u. Eigelb verwendet. GERLACH fand die Ausnutzung des Nahrungsfettes bei Sanella und bei Kuhbutter gleich gut. Die Pflanzenmargarine hat einen nußähnlichen Geschmack u. ist, wie Naturbutter, nicht sehr lange haltbar. (Pharm. Zentralhalle **49**. 490. 18/6.) HEIDUSCHKA.

G. Possetto, *Die Weinfrage und ihre Lösung.* Vf. stellt folgende Ansprüche und möchte sie als Gesetz empfehlen: Bei Rotwein soll der Alkoholgehalt nicht unter 10 Volumen-% und der Extraktgehalt (ohne Zucker) nicht unter 23 g im l betragen, bei Weißwein der Alkoholgehalt mindestens 8% und der Extraktgehalt (ohne Zucker) 16 g im l. (Giorn. Farm. Chim. **57**. 193—98. Mai. 241—46. Juni. Turin.) HEIDUSCHKA.

A. Rosenstiehl, *Einfluß der Sterilisations- und Gärungstemperatur des Mostes auf die Blume der Weine.* (Vgl. S. 260.) Das beste Verf., aus irgend welcher Traube einen bouquetreichen Wein zu gewinnen, besteht darin, den zuvor mit CO_2 gesättigten und schwach geschwefelten Traubensaft bei 50° zu sterilisieren und ihn unterhalb 20° durch eine anthogene Hefe zu vergären. Man erhält auf diese Weise einen ebenso bouquetreichen und selbst einen bouquetreicheren Wein, als derselbe

Digitized by Google

Traubensorte in einem guten Weinjahre und in den besten Lagen liefert. — Diese Beobachtungen bezüglich der Gärungstemperatur lassen sich auch ohne Sterilisation bei der gewöhnlichen Weinbereitung verwerten. Überall dort, wo während der Gärung die Blume in die Keller ausströmt, ist die Temp. zu hoch und muß unter 20° erniedrigt werden. Die Erniedrigung der Temp. ist nicht nur kein Nachteil, sondern sogar eine Garantie für die Bouquetentw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1417—20. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Mezger und **Karl Fuchs**, *Über die Einwirkung einiger Konservierungsmittel auf Hackfleisch.* Die Verss. erstreckten sich auf die Prüfung wechselnder Mengen von Benzoesäure, Natriumbenzoat, Dinatriumphosphat und von 2 Konservesalzen des Handels, von denen das eine NaCl, Milchzucker, Dinatriumphosphat, Natriumbenzoat und freie Benzoesäure, das andere dieselben Stoffe mit Ausnahme von Milchzucker und freier Benzoesäure enthielt. Es ergab sich, daß diese Stoffe hinsichtlich der Hintanhaltung der Fäulnis, von großen Zusätzen abgesehen, nur eine geringe Wrkg. ausüben, und daß hinsichtlich der Erhaltung der roten Farbe des Fleisches die alkal. reagierenden Salze günstiger als sauer reagierende wirken. Da aber alkalisch reagierende, besonders Dinatriumphosphat und Milchzucker enthaltende Lagg. gute Nährböden für Bakterien sind, so kann bei solchen Zusätzen trotz normalen Aussehens des Fleisches seine Zers. bereits weit vorgeschritten sein. (Vgl. auch BEHRE u. SEGIN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 461; C. **1906**. II. 1688; KICKTON, Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **13**. 534; C. **1907**. II. 89; REINSCH, Bericht d. chem. Untersuchungsamtes Altona 1907, Ztschr. f. Unters. Nahrgs-. u. Genußmittel **15**. 491.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 715—28. 15/6. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt.) RÜHLE.

K. Lendrich und **R. Murdfield**, *Kaffeinfreier Kaffee.* Die Unters. erstreckte sich auf die Best. der Asche und ihrer Alkalität, der Extraktausbeute, sowie des Gehaltes an Fett, Kaffein und Proteinen u. wurde außer auf 14 Proben „kaffeinfreien" Kaffees auch auf 10 Proben natürlichen gerösteten Kaffees derselben Herkunft wie sie WIDMER (Ztschr. f. öffentl. Ch. **13**. 436; C. **1908**. I. 282) zu seinen Verss. benutzte, ausgedehnt. Die auf Trockensubstanz berechneten Mittelwerte in % (die des natürlichen Kaffees sind in Klammer beigefügt) sind: Asche 4,23 (4,71), wasserlöslicher Anteil der Asche 3,22 (3,77), Alkalität (nach FARNSTEINER), 100 g Trockensubstanz = ccm n. HCl: 47,72 (56,43), Extraktausbeute 21,30 (26,17), Fett (PAe.-Extrakt) 17,13 (15,73), Kaffein 0,218 (1,186), Proteine 11,83 (11,75). Die Best. des Kaffeins geschah nach dem Verf. von JUCKENACK u. HILGER der „Vereinbarungen", doch wurden Abänderungen des Verf. vorgenommen, über die noch zu berichten ist.

Der Kaffeingehalt kaffeinfreien Kaffees ist etwa $^1/_6$ des Gehaltes natürlichen Kaffees daran; es ist Sache der Physiologen, zu entscheiden, ob solcher Kaffee die Bezeichnung „kaffeinfrei" verdient; von seiten der Nahrungsmittelkontrolle ist nach dem Beispiel der „alkoholfreien" Getränke nichts gegen eine solche Bezeichnung einzuwenden. Der Fettgehalt des kaffeinfreien Kaffees ist im allgemeinen höher als der des natürlichen Kaffees. Da eine künstliche Fettung kaffeinfreien Kaffees durch das eigentliche Verf. nicht bedingt zu sein scheint, so sollte sie, wenn sie erforderlich ist, ebenso wie bei natürlichem Kaffee gekennzeichnet werden. (Vgl. KIESLING S. 189.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 705—15. 15/6. Hamburg. Staatl Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. W. Dafert und **Karl Kornauth** (unter Mitwirkung von **G. Köck**), *Experimentelle Beiträge zur Lösung der Frage nach der zweckmäßigsten gesetzlichen Regelung*

Digitized by Google

des Verkehrs mit Hefe. Wiener *Preßhefe*, Luft- und Melassehefe verhalten sich bei Backverss. praktisch gleich, *Bierhefe* und mit Bierhefe versetzte Preßhefe liefern ein Gebäck von schlechterer Form und geringerer Haltbarkeit. Bierhefe ist ferner selbst weniger lange haltbar als Preßhefe; auch mit Bierhefe vermischte Preßhefe verdirbt schneller als reine Preßhefe. Ein *Zusatz von Stärkemehl zu Hefe* wirkt nicht konservierend, sondern ist lediglich geeignet, namentlich bei größeren Mengen, eine sanitätswidrige Beschaffenheit der Hefe zu verdecken. — Auf die nach den bekannten Methoden ausgeführten *Triebkraftbestimmungen* läßt sich kein sicherer Nachweis von Bierhefe in Preßhefe gründen. Dagegen kann man qualitativ Bierhefe in Preß-, Luft- und Melassehefe mit einer für die Praxis genügenden Sicherheit feststellen nach dem Verf. von BAU mit Hilfe der Melibiose und noch besser nach der Tröpfchenkultur von LINDNER. Quantitative Bestst. von Bierhefe in Preßhefen sind zurzeit unmöglich. Alle untersuchten österreichischen Preßhefen gehören dem sparrigen Typus an. Die quantitative Best. von Stärke in Preßhefe ist bei Verwendung von Schnellmethoden nur mit einer Fehlergrenze von 5% durchführbar. Daraus folgt, daß sich gegenwärtig der quantitative Deklarationszwang für Bierhefe überhaupt nicht und der für Stärke nur mangelhaft aufrecht erhalten läßt. Die Vff. empfehlen daher als zweckmäßigste Lösung des Preßhefeproblems die Erlassung eines Verbotes der Mischung von Preßhefe sowohl mit Bierhefe, als mit Stärke, und von Bierhefe mit Stärke; Bierhefe dürfte nur unter dieser Bezeichnung verkauft werden. (Archiv f. Chemie und Mikroskopie in ihrer Anwendung auf den öffentlichen Verwaltungsdienst **1908**. April. [März.] Sep. von DAFERT. 72 Seiten. Wien. Landwirtschaftl.-chemische Versuchsstation und landwirtschaftl.-bakteriolog. und Pflanzenschutzstation.) MEISENHEIMER.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Warenkunde* (*Pharmakognosie*). Bericht über Neuheiten im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 605—6. 24/6. 618—19. 27/6. 647—48. 4/7. Wien.) BLOCH.

C. Gentsch, *Zur Analyse des Paralysols.* (S. nachfolgendes Ref.) Auf Grund seiner Analysen bestätigt Vf. entgegen ZERNIK (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 4; C. **1908**. I. 1202) die Angaben der Lysolfabrik SCHÜLKE & MAYR, Hamburg, und SEELS (Münch. med. Wchschr. **54**. Nr. 31), daß das Kresol des Paralysols chemisch reines p-Kresol ist. Den Talkum- u. Bolusgehalt fand Vf. im Höchstfalle zu 3,4%. (Apoth.-Ztg. **23**. 397. 3/6. Vohwinkel.) HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Zur Analyse des Paralysols.* (Vgl. vorst. Ref. u. Apoth.-Ztg. **23**. 26.) Die Angaben über das früher untersuchte Paralysol hält Vf. aufrecht. Die Unters. der neu bezogenen Tabletten ergab dagegen eine Bestätigung der Angaben der Lysolfabrik, wie von SEEL und von GENTSCH, wonach Paralysol nur p-Kresol enthält. Der Gehalt an Talkum und Bolus wurde vom Vf. zu über 7% gefunden. (Apoth.-Ztg. **23**. 397. 3/6.) HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Lipotin.* Das Präparat besteht aus 30 ccm Lipotinbalsam und ca. 75 g Salbe. Preis 10 Mark. Der Lipotinbalsam ist ein nach dem Verf. des DRP. Nr. 136323 (C. **1902**. II. 1351) durch Kaliseife in Lsg. gebrachtes Reaktionsprod. aus Citronellöl u. Formaldehyd. Die Salbe enthielt Perubalsam u. etwa 2,8% rotes HgO. (Apoth.-Ztg. **23**. 505—6. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Kephaldol.* Das Kephaldol, ein gelblichweißes, schwach bitter

Digitized by Google

schmeckendes Pulver, swl. in W., relativ ll. in A., zers. sich oberhalb 185°, erwies sich als ein Gemisch aus ca. 50% Phenacetin, 32% Salicylsäure und 5% Citronensäure, diese letzteren gebunden an Chinin (4%) und Natrium. (Apoth.-Ztg. **23**. 506—7. 11/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Piorkowski, *Über Jodglidine.* Die 0,5 g schweren Jodglidinepastillen des Handels sollen 0,05 g Jod enthalten. Vf. hat diese Pastillen auf ihren Gehalt an Jod, HJ und freiem Jod untersucht und gefunden, daß sie im Mittel 0,0559 g Jod, sowie Spuren von HJ, aber kein freies Jod enthalten. (Pharmaz. Ztg. **53**. 507. 24/6.) DÜSTERBEHN.

N. Kromer, *Zur Kenntnis der Ersatzmittel für Extractum Belladonnae.* Der Alkaloidgehalt, 1. gravimetrisch und 2. titrimetrisch (= Atropin) bestimmt, der aus den krautigen Pflanzenteilen darstellbaren Extrakte beträgt bei Extr. Scopoliae atropoidis 1. 0,66, 2. 0,52%; bei Extr. Phytolaccae decandrae 1. 0,14, 2. 0% und bei dem Folia Scopoliae atropoidis (Handelsware) selbst 1. 0,34, 2. 0,23%. 3 aus namhaften Bezugsquellen erhaltene, als Extr. Belladonnae bezeichnete Muster ergaben einen Alkaloidgehalt von 0,71, 0,43, 0,56% auf Atropin berechnet. Extr. Phytol. dec. unterscheidet sich von dem der Belladonna äußerlich dadurch, daß es in W. mit braunschwarzer Farbe l. ist, körnig ist und beim Stehen zu einem Krystallbrei gesteht, es kann also nicht zur Verfälschung des Belladonnaextraktes dienen. Anders verhält es sich aber mit dem Scopoliaextrakt; der Konsistenz wie der Farbe nach besteht kaum ein bemerkbarer Unterschied zwischen diesem u. dem Belladonnaextrakt, nur der Gehalt an Alkaloiden ist geringer. Eine nähere Unters. derselben ergab, daß aus 700 g Extr. Scopol. atrop. 3,6 g durch $NaHCO_3$ isolierbare, exsiccatortrockne, amorphe, sirupförmige Rohalkaloide und 2,1 g durch K_2CO_3 in Freiheit gesetzte unreine Pflanzenbasen als seidenglänzende, fast farblose Krystalle erhalten werden konnten. Erstere bestanden hauptsächlich aus *Hyoscyamin*, dem kleine Mengen *Atropin* beigemengt sind, letztere im wesentlichen aus *Scopolamin*. Für das Belladonnaextrakt des Arzneibuches wäre daher zur Ermittlung seiner wahren Abstammung eine Best. seines Hyoscyamin-, bzgl. Atropingehalts heranzuziehen, die einmal dadurch geschehen könnte, daß die durch $NaHCO_3$ abgeschiedenen und ausgeschüttelten Alkaloide volumetrisch bestimmt und vom Gesamtalkaloidgehalt abgezogen werden, oder aber, daß die durch K_2CO_3, nach dem vorherigen Entfernen der durch $NaHCO_3$ frei gemachten Basen, isolierbaren Alkaloide bestimmt u. von der Gesamtmenge der Alkaloide in Abzug gebracht werden. Absolut genaue Resultate sind bei diesen Methoden nicht zu erwarten, doch würden dieselben ihren Zweck erfüllen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 499—505. 25/6. [Mai.] St. Petersburg.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Cesàro, *Gediegenes Tellur aus den Minen von Balia (Kleinasien).* Ein 20 mm breiter und 30 mm hoher Krystall bestand aus chemisch reinem Tellur und war von Quarz durchwachsen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 255—57. [7/3.*] Lüttich.) ETZOLD.

T. L. Walker, *Kritische Beurteilung der Mineralien Tungstit und Meymacit.* Was als Wolframocker (Tungstit) und Meymacit bezeichnet wurde, ist nie wirklich analysiert worden. Vf. erlangte in British Columbia ein serpentinartig struiertes Mineralaggregat, in dem dunkle Streifen netzartig ein goldgelbes Mineral durch-

Digitized by Google

flochten, das in den Maschen mitunter kleine Drusen winzigster Kryställchen bildete. Dieses Mineral rührte augenscheinlich von Wolframit her, war entweder rhombisch oder monoklin, ließ sich durch Ätznatron lösen, wobei sich herausstellte, daß 13,52% der ganzen M. aus Wolframit, Scheelit, Limonit, Quarz und Gold bestanden. Die Bauschanalyse lieferte 86,20 WO_3, 0,54 CaO, 4,14 Fe_2O_3, 7,72 H_2O und 1,21 FeO (als FeO wurde das Eisen aufgefaßt, welches mit der entsprechenden Wolframsäuremenge den Wolframit bildet). Der in Lsg. gegangene Teil bestand aus $WO_3 \cdot H_2O$, war also wasserhaltige Wolframsäure mit 80,08% WO_3. Vf. möchte diesem vielleicht industrielle Bedeutung besitzenden Oxydhydrat den Namen *Tungstit* oder *Wolframocker* lassen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 305—8. April. Toronto.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Ein neuer Glimmer der Paragonitgruppe.* Vf. analysierte einen in Mesvres gesammelten Glimmer, nachdem er ihn unter Verlust von 4,60% des erforderlichen feinen Pulverns wegen zu lebhafter Rotglut erhitzt hatte, u. fand in dem so behandelten Material 49,18 SiO_2, 36,56 Al_2O_3, 2,19 Fe_2O_3, 3,12 K_2O, 7,63 Na_2O und 1,26 Li_2O. Da sich Li und Na bei den Feldspäten und Glimmern gewöhnlich ausschließen, ist ihr nachgewiesenes Zusammenvorkommen bemerkenswert. Vf. möchte diese neue Varietät als *Hallerit* bezeichnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1220—21. 9/6.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Analyse des Chlorophyllits des Visézy.* Das von GONNARD in der Schlucht, in welcher der Visézy entspringt, einige km von Montbrison (Loire) entfernt, aufgefundene Chlorophyllit lieferte dem Vf. bei der Analyse folgende Werte: SiO_2: 42,43; 42,66, Al_2O_3: 33,21; 32,95, FeO: 10,58, MgO: 2,61, K_2O: 4,75. Glühverlust: 6,26, ferner Spuren von Mn und Ca. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 724—25. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Lacroix, *Ein neues Mineral und seine Begleiter in den turmalinführenden Gesteinen von Madagaskar.* In einem Tal am Berg Bity werden wechsellagernde Marmore, Glimmerschiefer u. Quarzite von Pegmatitgängen durchsetzt, welche bis 30 m mächtig werden, aus Quarz, Albit, lithiumhaltigem Turmalin und Lepidolith bestehen, daneben aber Beryll, Granat, Apatit, Triphan u. viele andere Mineralien führen, die in zahlreiche Drusenräume hineinragen. Die Einzelkrystalle werden mitunter enorm groß, so wog ein Turmalin 5,84 kg. Ein neues Mineral sitzt in Gestalt kleiner hexagonaler, gestreifter Prismen auf Quarz oder rosa Turmalin, weiter ist es mit Turmalinnadeln und Albitplatten den wirr gelagerten Lepidolithflittern eingestreut, endlich findet es sich in neu gebildeten Turmalinnadelbüscheln. Die Kryställchen liefern nach p leicht perlmutterglänzende Spaltblättchen, haben D. 3,05 und Härte 4—5. Auf Grund optischer Anomalien darf dieses Mineral nur als pseudohexagonal gelten. Es schmilzt leicht vor dem Lötrohr, wird von SS. nicht angegriffen und hat nach PISANI die unten stehende Zus., aus welcher die Formel $10SiO_2 \cdot 8Al_2O_3 \cdot 5{,}5(Ca, Be, Mg)O \cdot 1{,}5(Li, Na, K)_2O \cdot 7H_2O$ folgt. Da das gesamte W. basisch ist, kann man die Formel zu $5SiO_2, 4Al_2O_3, 7(R_2O + RO)$ vereinfachen, erhält also Annäherung an ein basisches Orthosilicat. Vf. schlägt für die neue Spezies den Namen *Bityit* vor.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	BeO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
31,95	41,75	14,30	2,27	0,13	2,73	0,40	0,16	6,50	100,19.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1367—71. [29/6.*].) ETZOLD.

Max Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen*

Digitized by Google

Tirols. Vf. hat eine Reihe von Mineralquellen Tirols und ihre Sedimente im ENGLERschen Fontaktoskop (Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 1; C. **1907**. I. 1219) untersucht und den erhaltenen Spannungsabfall pro Stunde, sowie die Temp. und die Analyse der Wässer in Tabellen mitgeteilt. Die stärkste Aktivität besitzt die Magenquelle in Bad Froy im Villnöstal, nämlich einen Spannungsabfall von 4000 Volt in der Stunde. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Quelle aus dem Tonglimmerschiefer stammt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 317—32. 25/5. 1908. [12/12.* 1907.] Wien. Anorgan.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

M. Henze, *Bemerkungen zu den Anschauungen Pütters über den Gehalt des Meeres an gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen und deren Bedeutung für den Stoffhaushalt des Meeres.* Nach der Ansicht PÜTTERS (Ztschr. f. allgem. Physiologie **7**. 283. 321) enthält das Meer einen großen Reichtum an gel. organischen Kohlenstoffverbb., die niederen marinen Tieren als Nahrungsquelle dienen. Vfs. Unterss. (nach der MESSINGERschen Methode, wobei das gebildete Chlor durch Antimon zurückgehalten wurde) ergeben hingegen, daß die Differenzen zwischen den Mengen der CO_2, die im Meerwasser absorbiert oder an Carbonaten gebunden ist, und derjenigen, die aus event. existierenden gel. Substanzen stammt, so gering sind (2—3 mg), daß sie innerhalb der Fehlergrenzen fallen. Die Anschauungen PÜTTERS, soweit sie auf obiger Grundlage basieren, entbehren eines experimentellen Beweises. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 487—90. 30/6. Neapel. Chem.-physikal. Lab. der zoolog. Station.) RONA.

Analytische Chemie.

P. Philosophoff, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Portlandzement.* Der zur Dichtebest. des Zementes dienende App. (Fig. 16) besteht aus einem etwa 100 ccm fassenden Gefäß, das mit 2 Röhren versehen ist. Die weite Röhre *A* ist in ccm von 0—2 eingeteilt u. an den Hals des Gefäßes angeschliffen. Die Capillare *B* ist seitlich oben dem Gefäß angeschmolzen, mit dem unteren Ende $^1/_2$ cm über dem Boden des Gefäßes stehend. Die Best. geschieht durch Feststellung des durch einen bestimmten Gewichtsteil Zement aus einem bestimmten Volumen Benzin verdrängten Volumens. Zuerst wird der Gefäßinhalt bis zur Marke 0 in der Röhre *A* bestimmt, dann der Zement abgewogen (ungefähr 30 g) und dann der App. mit der mit Benzin gefüllten Bürette in Verbindung gebracht, die oben mit einem durchlöcherten Pfropfen, durch welchen ein Glasröhrchen geht, verschlossen ist. Dieses Glasröhrchen wird durch einen langen Kautschukschlauch mit einem anderen Glasröhrchen verbunden, das den die Röhre *A* schließenden Pfropfen durchbohrt. Es wird hierdurch eine Abgabe von Benzin an die Luft verhindert. Nachdem der Stand des Benzinmeniscus bestimmt wurde, wird der Glashahn geöffnet. Das von unten durch die Capillarröhre *B* einströmende Benzin verdrängt die Luftblasen zwischen den Zementteilchen. Ist der Nullstrich bei *A* erreicht, wird die Bürette verschlossen. Die Differenz der beiden Ablesungen wird mit *v* bezeichnet. D. des Zementes ergibt

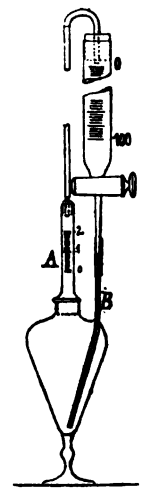


Fig. 16.

Digitized by Google

sich aus folgender Gleichung: $d = \frac{p}{V-v}$, wobei p das Gewicht des Zementes, V den Inhalt des Apparates bis zum Nullstrich in der Röhre A bezeichnet. Die Gleichung $d = \frac{p}{V-(v-n)}$ wird angewandt, wenn das Benzin im App. den Nullstrich überschreitet, wenn dabei der Benzinmeniscus dem Teilstrich n in ccm entspricht. (Chem.-Ztg. **32**. 635. 1/7. St. Petersburg. Technolog. Inst. Chem.-techn. Inst.)

BRAHM.

Max Roloff, *Zur Analyse der Mineralquellen. Entgegnung an Herrn W. Vaubel.* (Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 104; C. **1908**. I. 1646.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 229—32. 30/6. [7/5.].)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Zur Analyse der Mineralquellen. Schlußwort an Herrn Roloff.* (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 232. 30/6. [25/5.] Darmstadt.)

RÜHLE.

S. F. Acree und **E. A. Slagle**, *Über die Theorie der Indicatoren und die Reaktionen der Phthaleine und ihrer Salze. 2. Mitteilung über Phthaleine.* (Vgl. S. 440.) W. R. ORNDORFF hat die Vff. darauf aufmerksam gemacht, daß Trimethylgallein und das entsprechende Tetrachlorderivat gefärbte Salze gibt. p-Oxydiphenylphthalid, der Phenolmethylester des Phenolphthaleins und der entsprechende Äthylester des Tetrabromphenolphthaleins dagegen lösen sich in Alkalien ohne Färbung. Vff. fanden, daß das Na-Sals des *Phenoläthylesters des Fluoresceins* sich in W. zwar mit deutlicher, aber entschieden schwächerer Färbung löst als die Salze des Fluoresceins. Fernerhin löst sich dieses Na-Sals in absol. Methyl- und Äthylalkohol mit einer Färbung, die bei —15 bis 0° sehr schwach ist, bis zu 80° mit der Temp. ansteigt und sich bei Erniedrigung der Temp. wieder abschwächt. Dieses Na-Sals gibt bei der Alkylierung mit C_2H_5J in 0,3-n. Lsg. von 40%ig. A. bei 60° ein Gemisch von farblosem Phenoldiäthylester und gefärbtem Chinondiäthylester. Diese Tatsachen stehen mit der Hypothese der Vff. im Einklang. Z. B. die Salze des *Phenolmethylesters des Phenolphthaleins* befinden sich in folgendem tautomeren Gleichgewicht:

$$\underset{P}{(CH_3OC_6H_4)(NaOC_6H_4)C(OCOC_6H_4)} \rightleftharpoons \underset{Q}{(CH_3OC_6H_4)(O:C_6H_4:)CC_6H_4COONa}.$$

In diesem speziellen Falle scheint das Sals praktisch vollkommen als P vorhanden zu sein und das Chinonphenolat nicht bilden zu können. Die Lagg. sind deshalb nicht gefärbt, und beim Erhitzen mit CH_3J entsteht nur der Phenoldiester. Bei den gefärbten Salzen des Phenoläthylesters des Fluoresceins, des Trimethylgalleins etc. müssen sowohl P, als auch Q zugegen sein. Q färbt die Lsg., weil eine Chinongruppe vorhanden ist, und weil es sich mit P in mehr oder weniger weitgehendem Grade unter B. einer intermolekularen Chinonphenolatgruppe vereinigt. Es liegen demnach dieselben Verhältnisse vor wie bei den dibasischen Salzen des Phenolphthaleins, Fluoresceins etc. (l. c.). Die Tendenz, P und Q und die Chinonphenolatgruppe zu bilden, schwankt bei den verschiedenen Verbb. sehr, wodurch der scheinbare Farbmangel der Phenolester einiger solcher Verbb. veranlaßt wird.

Bei Folgerungen über die Ursachen der Färbungen solcher Salze muß sehr vorsichtig verfahren werden, weil geringe Mengen der Salze des Phenolphthaleins, Fluoresceins etc. häufig einen großen Teil der wirklich beobachteten Färbung verursachen können. (Amer. Chem. Journ. **39**. 789—91. Juni. [15/4.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

Digitized by Google

James H. Walton jr. und **Herman A. Scholz**, *Die Zersetzung gewisser Mineralien und industrieller Produkte mittels Natriumperoxyd und Metallsulfiden.* Verss. der Vff. zeigen, daß ein Gemisch aus *Natriumperoxyd*, *Zinksulfid* und *Kaliumpersulfat* (meist 8 g Na_2O_2, 1,2 g ZnS und 0,3 g $K_2S_2O_8$ auf 0,5—1 g Substans) ein geeignetes Schmelzmedium für die Zers. verschiedenartiger Substanzen (Bleiglanz, Bleigläser, Bleischlacken, Mangangläser, Franklinit, Ferromangan, Chromeisenerz, Schlacken etc.) darstellt. Die Methode bietet besonders bei Sulfiderzen und SiO_2-reichen Substanzen, wie Gläsern und Schlacken, Vorteile, unter anderem, weil SiO_2 praktisch vollkommen in Lsg. geht. Bei basischen Substanzen, wie Franklinit und Chromeisenerz, muß zur Erzielung einer genügend hohen Schmelztemp. Pyrit zugesetzt werden. Die Methode ist in solchen Fällen nur dann anwendbar, wenn die Ggw. von Fe nicht störend wirkt. Für die Zündung benutzen Vff. Magnesiumband oder, falls Mg nicht zugegen sein darf, ein mit A. getränktes, ca. 2 Zoll langes Stück Zwirn. Die zu analysierenden Substanzen müssen fein gepulvert u. gesiebt (meist durch ein 200 Maschen-Sieb) u. vollkommen trocken sein. (Amer. Chem. Journ. **39**. 771—89. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

E. Wörner, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln.* Vf. schlägt, wie GREGERSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 453; C. **1908**. I. 168) und GLIKIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 910; C. **1908**. I. 1564) unter andern Verhältnissen, vor, das NEUMANNsche Verf. der Best. der P_2O_5 (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1900**. u. **1904**; Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 115. u. **43**. 35; C. **1903**. I. 253 u. **1904**. II. 1626) f. physiologisch-chemische Zwecke bei seiner Anwendung auf Nahrungsmittel wie folgt auszuführen: 1—5 g Substanz werden in einem Rundkolben von 5—700 ccm Inhalt mit 10 ccm Säuregemisch versetzt und gelinde erwärmt, bis die Einw. einsetzt. Die Verbrennung wird dann, nicht durch Zusatz von mehr Säuregemisch, sondern von kons. HNO_3 allein je nach Bedarf zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird mit 20 ccm W. verd. und aufgekocht. Etwa abgeschiedene SiO_2 ist abzufiltrieren; bei Verwendung kleiner Filter genügen 80 ccm W. zum Nachwaschen. Ist keine SiO_2 vorhanden, so wird die aufgekochte Lsg. sofort mit 80 ccm W. verd. u. weiter wie früher (Vf., S. 97) angegeben verfahren. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 732—34. 15/6. Posen. Chem. Abt. d. Hyg. Inst.) RÜHLE.

F. A. Gooch und **Ernest A. Eddy**, *Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch alkoholisches Ammoniumcarbonat.* Durch eine Reihe von (in Tabellen zusammengestellten) Verss. haben Vff. festgestellt, daß das Ammoniummagnesiumcarbonat in der zur Fällung des Mg benutzten Ammoniumcarbonatlsg. nach SCHAFFGOTSCH (Ann. der Physik **104**. 482) merklich l. ist, eine genaue Trennung von den Alkalien sich also nach dieser Methode nicht erzielen läßt. Vollständige *Fällung des Magnesiums* wurde dagegen erreicht durch eine 50% A. enthaltende gesättigte ammoniakalische Ammoniumcarbonatlsg. Bei Ggw. von ca. 0,15 g MgO bringt man zweckmäßig die zu fällende Lsg. auf ca. 50 ccm, versetzt mit dem gleichen Volumen A., fügt ca. 50 ccm der alkoh. Ammoniumcarbonatlsg. zu und läßt, unter anfänglichem Schütteln, 20 Min. stehen. Sind große Alkalimengen vorhanden, so ist zweimalige Fällung ratsam. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 444—48; Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 427—32. Mai. New-Haven. U. S. A. Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) JOST.

William Robert Lang und **John Obins Woodhouse**, *Die volumetrische Bestimmung des Silbers.* Das langsame Absitzen des Chlorsilbers bei der Silberbest. nach GAY-LUSSAC macht die Anbringung eines Filters in dem zur Best. von Sil-

Digitized by Google

faten verwendeten App. (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1370; C. **1907**. II. 1266) notwendig. Dieses besteht aus einer Sandschicht, die in dem am unteren Ende umgebogenen Steigrohr zwischen zwei Glaswollpfropfen angebracht wird. Am oberen Ende mündet das Steigrohr in ein weiteres dünnwandiges Rohr, in dem man die geringste Trübung leicht erkennen kann. Schließlich muß der emporgetriebene Anteil der Lsg. wegen des Filters zurückgesaugt werden, so daß neben der Druckpumpe auch eine Saugpumpe mit dem App. verbunden sein muß. Die abwechselnd notwendigen Verbb. mit diesen werden durch einen Dreiwegehahn hergestellt. Am besten arbeitet man so, daß man die salpetersaure Lsg. des Ag in Ggw. freier HNO_3 mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. versetzt, durch Kochen unter Durchsaugen von Luft das AgCl zum Zusammenballen bringt und nun zunächst direkt den Überschuß mit $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. bis fast zum Ende der Rk. zurücktitriert, dieses aber schließlich im oberen kleinen Gefäß des Steigrohrs einstellt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 122. 18/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1037—40. Juni. Toronto. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

I. Ogier und **E. Kohn-Abrest**, *Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in der Luft.* Wenn bei kleinen Mengen der spektroskopische Nachweis des Kohlenoxyds nicht mehr sicher ist, bringen Vff. in einem abgesperrten Volumen der zu untersuchenden Luft einen Platindraht zum Glühen und ziehen aus der Volumenveränderung ihre Schlüsse auf das Vorhandensein von CO. Sie verwenden dazu folgenden App. (Fig. 17): Das von einem Wassermantel umgebene Glasgefäß *A*, welches im Innern eine Platinspirale enthält, trägt oben eine Capillare mit Hahn *R* und unten eine graduierte enge Röhre *a b*; letztere steht durch einen Schlauch mit dem Niveaurohr *c d* in Verbindung. Nach Füllen des ganzen App. mit Quecksilber saugt man durch Öffnen von *R* u. Senken von *c d* die zu untersuchende Luft hinein, kühlt diese durch den Wasserkühler und bringt das Quecksilber mit Hilfe der Ablesevorrichtung *g* (verschiebbarer schwarz-weißer Papierstreifen) in gleiche Höhe. Nun erhitzt man die Platinspirale so oft zum Glühen, bis keine Volumenveränderung mehr stattfindet, und liest, nachdem das Gas genau die Anfangstemperatur angenommen hat, wieder ab. War nur CO_2 zugegen, so entspricht das Volumen desselben dem doppelten der Kontraktion, da:

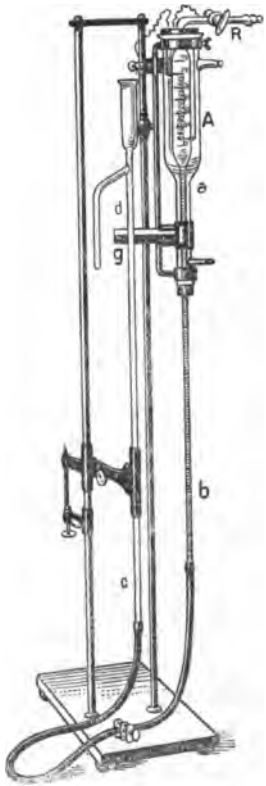


Fig. 17.

$$2\ \text{Vol. CO} + 1\ \text{Vol. O} = 2\ \text{Vol. CO}_2$$

werden; auch das Volumen des gebildeten CO_2 ist gleich dem anfänglichen CO-Volumen. Bringt man daher durch *R* einen Tropfen sehr starke Kalilauge nach *A*, so wird die CO_2 absorbiert, u. die Volumenverminderung zeigt (ungefähr) die Menge CO an. Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe machen sich durch Wasserbildung bemerkbar; doch sind Kohlenwasserstoffe besser vorher (durch Br, kons. H_2SO_4 etc.)

Digitized by Google

zu entfernen. Die Empfindlichkeit dieses App. ist sehr groß. — Um gleichzeitig CO_2 und CO zu bestimmen, läßt man ein in einer Flasche abgeschlossenes Luftvolumen erst zur Absorption der CO_2 einen gewogenen Kaliapp. passieren und sodann eine Röhre, welche zwischen Watte durch einen im Innern derselben angebrachten, von Wasserdampf durchströmten kleinen LIEBIGschen Kühler auf 100° erwärmte Jodsäure enthält; das bei der Rk. von CO auf HJO_3 freiwerdende Jod wird in Chlf. aufgefangen und darin mit Thiosulfat titriert. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 169—73. 15. Mai.) DITTRICH.

I. Ogier und **E. Kohn-Abrest**, *Nachweis von kleinen Mengen Kohlenoxyd in Luft.* (S. vorst. Ref.) Am schärfsten gelingt der Nachweis von CO in Luft durch Auffangen in Blut und Prüfung auf spektroskopischem Wege; dabei ist der Sauerstoff zu entfernen (am besten durch Hydrosulfitlsg.), da sonst die Absorption der CO unvollständig bleibt. Eine 4 l fassende Flasche *B* (Fig. 18), deren eingeschliffener Stopfen 2 Hähne, *e* und *f*, trägt, wird evakuiert oder auch mit W. gefüllt, und durch Öffnen des Hahnes *e*, bezw. *r* mit der zu untersuchenden Luft gefüllt; nun gibt man durch *e* etwa 200 ccm Hydrosulfitlsg. (käufliche oder aus Zink u. $NaHSO_3$-Lsg. bereitet) zu und treibt mittels Quecksilber, welches ebenfalls durch *e* einfließt, die Luft langsam (etwa 100 ccm in 13 Minuten) durch eine möglichst enge WINKLERsche Absorptionsablauge, welche 15 ccm verd. Blutlsg. (1:100) enthält. Mittels des daran angebrachten Hahnes entnimmt man von Zeit zu Zeit Proben u. prüft diese im Spektralapp. Bei einem Verhältnis von 1:1000 konnte CO in 125 ccm Luft nach 11 Minuten nachgewiesen werden, war nur $^1/_{1000}$ CO vorhanden, so mußten 4 l Luft in 240 Minuten durchgeleitet werden. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 218 bis 224. 15/6.) DITTRICH.

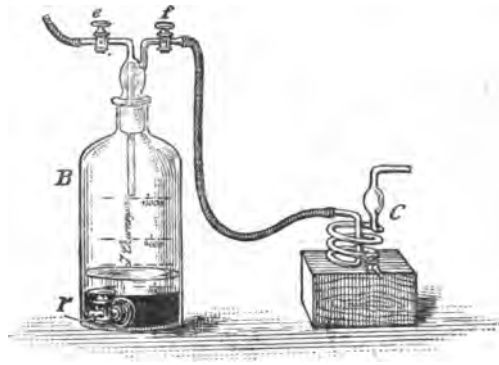


Fig. 18.

J. Bougault, *Über das Verfahren von Messinger und Vortmann zur Bestimmung einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure.* Bei einer Nachprüfung des Verf. von MESSINGER und VORTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2313; **23**. 2755; C. **89**. II. 749; **90**. II. 678) hat Vf. festgestellt, daß bei der *Einw. von Jod und Kalilauge auf Phenol und Salicylsäure* keine Ester der unterjodigen S., $C_6H_2J_2OJ$, bezw. $COOK \cdot C_6H_2J \cdot OJ$, entstehen, sondern daß in beiden Fällen als Endprod. der Rk. ein und derselbe Körper $(C_6H_2OJ_2)_X$, d. i. das *Lautemannsche Rot* (LIEBIGs Ann. **120**. 309), gebildet wird. Der Körper $C_6H_2J_2OJ$ ist ein Gemisch dieses Rot mit Trijodphenol-1,2,4,6, F. 157°, der Körper $COOK \cdot C_6H_2JOJ$ ein Gemisch dieses Rot mit Dijodsalicylsäure. Zur *Best. der Salicylsäure* (und des Phenols) verfährt man in der Weise, daß man z. B. ein Gemisch von 0,1 g Salicylsäure und 0,2 g Zimtsäure in 50 ccm W. und 1 g Na_2CO_3 löst, überschüssiges Jod hinzusetzt, 20 Minuten auf dem sd. Wasserbade erhitzt, sodann 10 Minuten am Rückflußkühler und unter zeitweiligem Jodzusatz kocht, den Jodüberschuß schließlich durch Sulfit entfernt, den Nd. im Goochtiegel sammelt, trocknet und wägt und das Gewicht des Nd. mit 138/344 multiplisiert. — p-Oxybenzoesäure verhält sich wie Salicylsäure.

Digitized by Google

Hinsichtlich der Konstitution des LAUTEMANNschen Rot schließt sich Vf. der Ansicht von BENZINGER und KAMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 557) an, wonach dieser Körper ein *Tetrajoddiphenylenchinon*, $C_6H_2J_2O \cdot OJ_2H_2C_6$, ist. Gestützt wird diese Auffassung durch den Übergang des Trijodphenols-1,2,4,6 in LAUTEMANNsches Rot unter dem Einfluß von Jod und Sodalsg. — Das *Aristol* dürfte eine analoge Konstitution besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1403—5. [29/6.*].) DÜSTERBEHN.

N. Rusting, *Über die Bestimmung der Verseifungszahl.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 728—29. 15/6. Batavia. — C. **1908**. I. 1992.) RÜHLE.

Franz Rabe, *Über die Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge.* Wie bereits von anderen Seiten (vergl. MASTBAUM, Chem.-Ztg. **32**. 378; C. **1908**. I. 1740) angegeben wurde, hat die Herst. der Lauge möglichst ohne Anwendung von Wärme zu geschehen. Vf. löst daher das KOH in möglichst wenig W. und gießt die erkaltete Lsg. in den A., nicht umgekehrt. Nach einmaligem, ruhigem Mischen scheiden sich bald ölige, farblose Tropfen am Boden des Gefäßes ab, wahrscheinlich Aldehydharz, von denen abzugießen ist. Man läßt 1—2 Tage absitzen und bewahrt die Lauge in einer verschlossenen Flasche aus weißem Glase auf. So hergestellte Lauge wird nicht gelb; es beruht dies wahrscheinlich darauf, daß das vom A. nicht aufgenommene K_2CO_3 die vorhandenen geringen Mengen von Aldehyden, Fuselöl etc. mit abscheidet; man bedarf also bei diesem Verf. keines besonders gereinigten A. (Vgl. auch THIELE u. MARC, Ztschr. f. öffentl. Ch. **10**. 386; C. **1904**. II. 1756 und DAVIDSOHN u. WEBER, Seifensieder-Ztg. **33**. 770; C. **1906**. II. 1141.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 730—31. 15/6. Duisburg.) RÜHLE.

F. Schwarz, *Welchen Wert hat die Bestimmung des Aschengehaltes und die Ausführung der Leyschen Reaktion bei der Honiguntersuchung?* Auseinandersetzung mit UTZ (S. 202). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 739—42. Hannover. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) RÜHLE.

M. P. Neumann und **P. Salecker**, *Zur Bestimmung des Trockenklebers im Weizenmehl.* Das Verf. mit dem Trockenapp. von BREMER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel **14**. 682; C. **1908**. I. 487) begegnet bei Reihenunters. Schwierigkeiten. Vff. trocknen deshalb den Kleber in Nickelschalen im Trockenschrank, wobei nur wenig höhere Werte als beim Trocknen im Vakuumexsiccator erhalten werden, Unterschiede, die in Anbetracht der Genauigkeit des ganzen Verf. nicht mitsprechen. Es werden 25 g Weizenmehl mit 12,5 ccm W. zu einem Teig angerührt und dieser nach 1-stdg. Stehen bei 30° über einem Gazesieb unter einer Wasserbrause gewaschen. Der feuchte Kleber wird auf einer flachen Nickelschale ausgebreitet und entweder im Drucktrockenschrank bei 105°, im Vakuumtrockenschrank (50—60 mm) bei 95° oder im Lufttrockenschrank bei 120° getrocknet. Es finden hierbei tiefergehende chemische Veränderungen des Klebers statt, doch wird das Gesamtgewicht des Klebers durch diese nicht beeinflußt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 735—38. 15/6. Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.) RÜHLE.

H. Höft, *Beiträge zur chemischen Unterscheidung des Labgerinnsels vom Sauermilchgerinnsel.* Handelt es sich um die Prüfung von Gerinnsel unmittelbar nach der Dicklegung, so wird das Sauermilchgerinnsel unbedingt mehr sauer reagierende Bestandteile enthalten als das aus frischer, nicht gesäuerter Milch durch Lab abgeschiedene; kann die Prüfung aber erst einige Zeit danach vor sich gehen, so

Digitized by Google

werden in beiderlei Gerinnseln Zerss. stattgefunden haben, die den Säuregrad beeinflussen, so daß dieser kein sicheres Merkmal zur Unterscheidung bietet. Dagegen sind Aschenmenge und Kalkgehalt des Labgerinnsels deutlich von denen des Sauermilchgerinnsels verschieden, zumal wenn sie auf fettfreie Trockenmasse bezogen werden. Ersteres enthält 8—10% Asche und über 3% CaO, letsteres entsprechend 4—6% und etwa 1%. Wesentliche Abweichungen hiervon, die durch die Schwankungen im Gehalte der Milch an Asche u. Casein bedingt sein könnten, sind in den meisten Fällen nicht zu fürchten, wohl aber können solche durch außergewöhnliche Beschaffenheit (hoher Gehalt an Molken) der Gerinnsel selbst herbeigeführt werden. In solchen Fällen wird man unter Umständen aus dem Wassergehalte der Gerinnsel, vielleicht auch durch Best. der l. Aschenmenge einen Schluß auf die vorhandene Molkenmenge ziehen können (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 3. 521; C. 1908. I. 280). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 293—300. Juli. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

M. Zuntz und **J. Plesch**, *Methode zur Bestimmung der zirkulierenden Blutmenge beim lebenden Tiere.* Nach der von den Vff. beschriebenen Methodik, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, ist es möglich, in 1 ccm Blut den Kohlenoxydgehalt desselben mit einer Genauigkeit, die einer guten Blutgasanalyse mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe gleich kommt, zu ermitteln. Die Best. der Blutmenge besteht aus den folgenden Etappen: 1. Einatmung einer gemessenen Menge Kohlenoxyds, 2. Blutentnahme, 3. Austreibung des Kohlenoxyds aus dem Blute, 4. Verbrennungsanalyse des ausgetriebenen Kohlenoxyds. (Biochem. Ztschr. 11. 47—60. 27/6. Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtsch. Hochsch.) RONA.

G. Perrier und **A. Fouchet**, *Bestimmung der Stärke in den Wurstwaren.* Vff. hydrolysieren die fraglichen Proben, ohne sie zuvor zu entfetten, in einem Autoklaven bei 120°, wodurch die Dauer der Hydrolyse beträchtlich abgekürzt wird. Außerdem ist es möglich, auf diese Weise mehrere Proben gleichzeitig zu verarbeiten. Man erhitzt 5—10 g der Wurstprobe in einem 250 ccm-Kolben mit 100 ccm 3%ig. HCl in einem Autoklaven 40 Minuten auf 120°, gießt die Fl. nach dem Erkalten durch Asbest oder Glaswolle in einen 200 ccm-Kolben ab, wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand zweimal mit etwas h. W. nach und filtriert die Waschflüssigkeit nach dem Erkalten ebenfalls in den Kolben hinein. Das gesamte Filtrat versetzt man zur Entfernung der gel. Eiweißstoffe mit 2 ccm konz. HCl und einem geringen Überschuß von 20%ig. Phosphorwolframsäurelsg., füllt auf 200 ccm auf, filtriert und bestimmt im Filtrat die Glucose durch FEHLINGsche Lsg. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 305—7. Juni. Rennes. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

Hugo Dubovitz, *Einiges über die Acidifikation und Destillation von Fettsäuren und über Destillatolein.* Nach BENEDIKTs (Monatshefte f. Chemie 9. 518) allgemein angenommener Erklärung der Acidifikation der Fettsäuren bildet sich Sulfostearinsäure: $C_{17}H_{34}(SO_4H)\cdot COOH$, die beim Auskochen mit W. Oxystearinsäure: $C_{17}H_{34}(OH)\cdot COOH$ gibt. Diese Erklärung entspricht aber nicht den quantitativen Verhältnissen, da Vf. etwa doppelt soviel *Oxystearinsäure* fand als nach der BENEDIKTschen Formel zu erwarten gewesen wäre, und er gibt deshalb der *Sulfostearinsäure* die Formel: $COOH\cdot C_{17}H_{34}\cdot SO_4\cdot C_{17}H_{34}\cdot COOH$. An einigen Beispielen geht Vf. näher auf diese Verhältnisse ein. Die Ggw. geringer Mengen (wohl nie über ½%) von Neutralfett im Destillatolein ist sehr schwer festzustellen, da auch Anhydride und Lactone zugegen sein können. Die Wasserbest. wird am besten durch 6- bis 10-stdg. Trocknen im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ vorgenommen, da sich beim Trocknen bei 100° ein Teil der im Destillatolein in beträchtlicher Menge vorhandenen

Digitized by Google

flüchtigen Fettsäuren verflüchtigen würde. (Seifensieder-Ztg. **35**. 728—29. 1/7. 753. 8/7. Budapest.) RÜHLE.

William A. Johnson, *Vorschlag einer Methode zur Wertbestimmung von Diastasepräparaten.* Von einer gut ausgewaschenen, bei 80° getrockneten Kartoffelstärke wird so viel abgewogen, als 20 g wasserfreier Stärke entspricht, in üblicher Weise in Lsg. gebracht und zum 1 aufgefüllt. Ferner werden 0,016 g Jod u. 0,032 g KJ gelöst und zum 1 verdünnt. Eine Anzahl von Kolben werden mit je 50 g Stärkelösung beschickt und bei 40° aufgestellt. Dann entnimmt man der zu prüfenden Diastaselsg., welche man vorher auf eine geeignete Konzentration gebracht hat, 1, 2, 3, 4, 5 und 6 ccm, füllt alle auf 6 ccm auf und gibt sie zu den Stärkelsgg. Nach genau 10 Min. hebt man 5 Tropfen heraus u. prüft mit 5 ccm obiger Jodlsg., welche Probe **farblos** bleibt. Wiederholt man dasselbe Verf. dann nochmals innerhalb engerer Grenzen, indem man z. B. auf 100 g Stärkelsg. 8, 8,4 etc. bis 10 ccm Diastaselsg. verwendet, so erhält man einen praktisch bereits genügend genauen Wert des Diastasegehaltes. Weniger scharfe Werte erhält man, wenn man als Endreaktion das Verschwinden der Blaufärbung, nicht das Ausbleiben jeder Farbe überhaupt wählt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 798—805. [21/2.] Chicago. Northwestern University. Medical School.) MEISENHEIMER.

Arthur R. Ling und **George Mc Laren**, *Beobachtung über den Gebrauch von Kupfer- oder Messingbechern bei der Bestimmung des „Extraktes" in Malzen.* Werden *Extraktbestst. von Mals* in Kupfer- oder Messingbechern ausgeführt, deren Oberfläche infolge längeren Nichtgebrauches matt geworden ist, so werden nicht unerheblich zu niedrige Zahlen gefunden. Es gehen nämlich in diesem Falle sehr geringe Mengen von *Kupfer* in Lsg., welche die Verzuckerung durch Diastase beeinträchtigen. (Journ. of the Institute of Brewing **14**. 160—66. 11/6. Sep. v. LING.) MEISENHEIMER.

Edwin Dowzard, *Bergamottöl.* Vf. untersuchte 23 Proben *Bergamottöl*, fand aber in keinem Falle eine Verunreinigung des Öles mit Kupfer. Das von ihm angewendete Verf. war folgendes: 10 ccm Öl wurden 30 Sek. lang mit 3 Tropfen kons. HCl geschüttelt, dann wurde nach Zugabe von 5 ccm W. abermals durchgeschüttelt u. nach dem Absetzen die wss. Schicht mit einem Tropfen 5%ig. Kaliumferrocyanidlsg. geprüft

Die übrigen Ergebnisse der Unters. stimmten — außer bei den einer Verfälschung verdächtigen Ölen — mit den sonst für Bergamottöl beobachteten Werten, nämlich $D.^{15}$ 0,881—0,886, α_D (100 mm-Rohr) = +8° bis +24°, Löslichkeitszahl 220—290, Abdampfrückstand 4,3—6,4%, SZ. 1,4—4,2, Gehalt an Linalylacetat 32% und mehr, überein. Die Löslichkeit des Bergamottöles sowie anderer äth. Öle bestimmt Vf. in der Weise, daß er 5 ccm des Untersuchungsobjektes mit 10 ccm A. ($D.^{15,5}$ 0,799) mischt und nun aus einer Bürette so lange tropfenweise W. zugibt, bis die Mischung trübe wird; die Anzahl der dazu nötigen ccm W., multipliziert mit 100, ergibt ihm dann die Löslichkeitszahl. Das Abdampfen des Öles zur Ermittlung des Rückstandes nimmt Vf. in einem Tiegel vor, der in einer als Sandbad hergerichteten Porzellanschale steht u. samt dieser gewogen wird. (American Journ. of Pharm. **80**. 204—8. Mai. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HELLE.

Alois Herzog, *Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen.* Die durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Abhandlung bringt eine eingehende Besprechung der Unterscheidungsmerkmale zwischen Baumwolle und Leinen. Die einschlägigen Prüfungen sind teils makroskopische, teils mikroskopische; erstere zerfallen wieder in physikalische (Rißprobe, Aufdrehprobe, Lichtprobe, Verbrennungsprobe, Ölprobe),

Digitized by Google

chemische (Schwefelsäureprobe nach KINDT u. LEHNERT) und färberische. Die zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen dienenden Färbemethoden beruhen teils auf dem verschiedenartigen Absorptionsverhalten der beiden Fasern gegen Metallsalze, teils auf chemischen Unterschieden der Zellwände der Baumwoll- und Flachsfaser, teils darauf, daß die der Flachsfaser fast nie fehlenden Begleitbestandteile, wie Oberhaut- u. Rindenzellen, durch geeignete Färbungen sich besonders hervorheben lassen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 7. 183—87. 1/6. 204—5. 15/6. 216 bis 222. 1/7.) HENLE.

Technische Chemie.

P. Vieth, *Die Leistungen von Kraftzentrifugen.* Die ständige Aufsicht des Betriebes, insbesondere der Leistungen der in der Molkerei Hameln benutzten Zentrifugen ergab eine gute Entrahmung der verarbeiteten Milch und ließ regelmäßig zu bestimmten Jahreszeiten eintretende Verschiedenheiten in der Entrahmungsfähigkeit der Milch nicht hervortreten. Im Jahresdurchschnitt besaß die Magermilch einen Fettgehalt

1906	von	0,121%	bei	162	Einzelproben,
1907	„	0,125 „	„	203	„
sowie	„	0,161 „	„	2994	„

im Durchschnitt der vorhergegangenen 12 Jahre. Angaben über die Leistungsprüfung von 4 Zentrifugen schließen sich an. (Milchwirtschaft. Zentralblatt 4. 289 bis 292. Juli. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

H. Burchartz, *Einfluß des Lagerns angemachten Zementmörtels auf dessen Erhärtungsfähigkeit (Festigkeit).* Aus 2 Zementen verschiedener Abbindezeit wurde normengemäß *Mörtel* bereitet und dieser teils sofort, teils nach 1—24 Stdn. Lagerns zu Zug- und Druckprobekörpern verarbeitet. Diese Probekörper wurden nach 7 Tagen, 1 und 3 Monaten und 1 Jahre geprüft. Es ergab sich, daß die Zug- und Druckfestigkeit mit zunehmender Lagerdauer des Mörtels abgenommen hatte, und zwar ist dieser Einfluß des Lagerns bei dem schneller bindenden Zement ungünstiger als bei dem langsamer bindenden. Die Ergebnisse der Verss. sind in Tabellen und Schaubildern veranschaulicht und die Ergebnisse gleicher Verss. von SCHINDLER (Protokoll der Generalversammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten 1907) an 12 Zementen beigefügt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 192—200. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

E. Heyn und **O. Bauer**, *Vergleichende Untersuchung zweier Blechsorten, die sich beim Verzinken verschieden verhielten.* Ätzverss. mit verd. HCl ergaben, daß beide Sorten verschieden stark davon angegriffen wurden; es wurde dies nicht nur durch die verschieden starke Oxydschicht auf den Blechen bedingt, sondern auch durch eine Verschiedenheit des Materiales an sich, da die Bleche auch nach dem Entfernen der Oxydschicht dasselbe verschiedene Verhalten gegen HCl zeigten. Gefügeunterss. ließen in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse erkennen, daß das durch HCl angreifbarere Blech (1) kohlenstoffreicher war und größere Eisenkörner enthielt als das andere Blech (2). Dieser Unterschied läßt auf eine verschiedenartige Wärmebehandlung schließen. Blech 1 besaß eine stärkere Oxydschicht als Blech 2, und es war diese bei ersterem stellenweise tiefer eingedrungen als bei letzterem. Es ist sonach möglich, daß nach Entfernen der Oxydschicht durch Ätzen noch oxydische Stellen auf Blech 1 übrig bleiben konnten, die bei der Verzinkung zu Schwierigkeiten führten. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 200—8. Abt. 4 für Metallographie.) RÜHLE.

Digitized by Google

Sergius Lebedew, *Zur Frage der Melassebildung.* Vf. hat den Einfluß verschiedener Nichtzuckerstoffe auf die Löslichkeit des Rohrzuckers in Hinsicht auf die *Melassebildung* quantitativ untersucht: *Betain* wirkt bei 30° aussalzend, bei 50° und 70° lösend auf Saccharose, also im letzteren Falle Melasse bildend. Ähnlich verhält sich *glutaminsaures Natrium*, während das Kaliumsalz von 30—70° nur Melasse bildend wirkt. Geringe Zusätze sind dabei meist von verhältnismäßig stärkerem Einfluß als die höheren Konzentrationen. Anorganische Salze sind zum Teil Melassebildner, zum Teil verringern sie, wenigstens bei tiefer Temp. und in niederen Konzentrationen, die Löslichkeit der Saccharose in W. Als die für die Melassebildung wichtigsten Nichtzucker sind das glutaminsaure Kalium u. das Betain anzusprechen, da sie schon bei geringem Gehalt im Zuckersirup eine große Melasse bildende Fähigkeit besitzen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 599—621. Juli. Berlin. Inst. f. Zuckerind.) MEISENHEIMER.

Jean Effront, *Über die Nutzbarmachung des Stickstoffs der Destillationsrückstände.* In den Destillationsrückständen der *Korn-, Rüben- und Melassebrennereien* geht alljährlich die etwa 100000 Tonnen Ammoniumsulfat entsprechende Menge Stickstoff verloren, deren Überführung in Ammoniak bisher nicht auf rentable Weise geleitet werden konnte. — Bewahrt man eine Lsg. von 2 g Asparagin, 6 ccm n. Natronlauge u. 10 g Hefe in insgesamt 100 ccm W. bei 40° auf, so wird binnen 3 Tagen fast der gesamte vorhandene Stickstoff in freies NH_3 umgesetzt. Eine nach 60 Stdn. abfiltrierte Probe ist sehr wirksam gegenüber Asparagin; 50 ccm vermögen in 6 Stdn. 1 g Asparagin völlig zu zerlegen. Die Lsg. enthält ein Enzym *„Amidase"*, durch Erhitzen auf 90° wird es zerstört. Neben Ammoniak entstehen aus 10 g Asparagin 5 g zwischen 110 und 145° siedende Fettsäuren, wesentlich *Essigsäure* u. *Propionsäure*. Asparaginsäure, Glutaminsäure und Leucin reagieren ähnlich, nur bildet sich aus Glutaminsäure viel *Buttersäure*. 22 verschiedene bisher untersuchte Hefen zeigten im großen und ganzen das gleiche Verhalten. Die Übertragung des Verf. auf die Destillationsrückstände der Brennereien bietet keine Schwierigkeiten u. gestattet ein rentables Arbeiten. — Auch durch Eintragen von Bodenbakterien oder einfach von auf 70—80° erhitzter Gartenerde in Lsgg. von Aminosäuren wird Ammoniakentw. hervorgerufen. Unter geeigneten Bedingungen zugesetzte Antiseptica, wie Thymol oder Xylol, befördern die B. des Ammoniaks, desgleichen die Ggw. von Aluminiumsalzen. Lüftung wirkt ebenfalls begünstigend. — Aus 1000 kg Melasse gewinnt man etwa 75 kg Ammoniumsulfat und 95—120 kg eines Gemenges von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 429—34. 14/7. Brüssel. Institut des fermentations de l'Université nouvelle.) MEISENHEIMER.

Gottfried Jakob, *Das Paraffin als Imprägnierungsmittel für Brauereizwecke.* Es wird das *Paraffinieren* von Holzspunden, Korken, Spundläppchen u. Eichenholzgeschirren (Transport- und Lagerfässern und Gärbottichen) beschrieben. Zum Imprägnieren von Spunden u. Korken werden von HENRICH in Mannheim geeignete App. in Handel gebracht, die im Original abgebildet sind. Durch das Paraffinieren soll das Eindringen von Nährstoffen u. Mikroorganismen in das Innere des Holzes verhütet und damit die Infektionsgefahr verringert werden. Nur rein weißes Paraffin von höchstem Schmelzpunkt ohne jede Geschmacksabgabe ist für genannte Zwecke zu empfehlen. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 380—83. 20/6. 393—97. 27/6. Frankfurt a. M. Brauerei BINDING A.-G.) MEISENHEIMER.

Wilhelm Hoffmann, *Betrachtungen über Ausbeuteverhältnisse bei der Schnellessigfabrikation.* Zusammenfassung der von ROTHENBACH veröffentlichten Artikel

Digitized by Google

über dieses Thema, welche bereits früher referiert sind. (Dtsch. Essigind. 12. 202 bis 205. 26/6.) MEISENHEIMER.

F. Glassner und **W. Suida**, *Über die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen.* (II. Mitteilung.) (Vgl. LIEBIGs Ann. **357**. 95; C. **1907**. II. 1995.) Die Vff. untersuchen zwei Sorten *Lampenruß*, sowie *Acetylenruß* auf die Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe. Alle drei Sorten waren stickstoff- und aschenfrei. Der Lampenruß liefert bei der Extraktion mit W. eine campherähnlich riechende Substanz, die gegen Farbstoffe indifferent ist, mit Bzl. dagegen ein terpentinähnlich riechendes Öl, das deutlich basische Farbstoffe aufnimmt. Die Rußsorten halten die aufgenommenen Farbstoffe viel weniger fest als die animalischen Kohlen. Die Aufnahmefähigkeit eines Rußes für Farbstoffe scheint mit dem Sauerstoffgehalt zu wachsen, in erster Linie aber von der Art der Sauerstoffbindung abhängig zu sein. Vielleicht ist das Aufnahmevermögen für basische *Farbstoffe* beim *Ruß* durch die Anwesenheit phenolartiger, wl. oder unl. Verbb. bedingt. Die Vff. weisen nach, daß der Mehrzahl der Phenole tatsächlich ein hohes Bindungsvermögen für basische Farbstoffe zukommt. Das gleiche Vermögen ergibt sich für eine Reihe von Carbonsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren. Andererseits binden manche, aber durchaus nicht alle, basischen Körper saure Farbstoffe. Das Aufnahmevermögen der stickstoff- und aschefreien Rußsorten für saure Farbstoffe erklärt sich vielleicht aus der Ggw. komplizierter Verbb., welche mit den Farbsäuren wl. oder unl. Salze nach Art der Oxonium- oder Carboniumverbb. liefern können. In der Tat liefern Körper wie Aurin, Rosolsäure und Hämatoxylin mit sauren Farbstoffen wl. Verbb. Durch Behandeln mit Lösungsmitteln, Laugen oder SS. ließ sich Ruß nicht unwirksam machen. Schließlich wenden sich die Vff. gegen die kürzlich (Arch. der Pharm. **245**. 9; C. **1908**. I. 1322) von ROSENTHALER an ihren Verss. geübten Kritik. (LIEBIGs Ann. **361**. 353—62. 19/6. [8/4.].) POSNER.

L. Tschugajew, *Einige Bemerkungen über die Abhandlung von C. Liebermann: „Zur Theorie der Beizenfarbstoffe“.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1436; C. **1908**. I. 2116.) Vf. hat bei seinen Ausführungen über Beizenfarbstoffe die Alizaringruppe nur als prägnantes Beispiel, nicht als Gesamtobjekt der Beizentheorie LIEBERMANNs herausgegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2245—46. 27/6. [6/6.].) HÖHN.

A. Kertesz, *Über die Wirkung der verschiedenen Beizen und Farbstoffe auf die Wollfaser.* Vor kurzem hat VON KAPFF (Färber-Ztg. **19**. 49. 69; C. **1908**. I. 1339) mit Hilfe von Festigkeitszahlen, die auf Grund von Reißverss. gewonnen wurden, nachzuweisen versucht, daß Wolle durch Behandlung mit Kaliumchromat, sowie auch durch Färben in mechanischen App. wesentlich in ihrer Qualität geschädigt werde. Diese Verss. von KAPFF sind aus zwei Gründen nicht beweiskräftig. Erstens sind die Vergleichsversuche mit losem Material und im offenen Kessel angestellt worden; es ist aber völlig ausgeschlossen, kleine Partien im Kessel so zu färben, daß damit vergleichende Verss. über die Abhängigkeit der Festigkeit von der Färbemethode gemacht werden könnten. Zweitens hat KAPFF für seine Reißverss. einen neuen, und zwar unbrauchbaren App. verwandt. Um nun die Unrichtigkeit der Angaben KAPFFs direkt zu beweisen, wurden im COLLEL u. BEUTNERschen App. unter Verwendung von Wollkops und von Kammgarn, sowie auch auf Wollstück vergleichende Verss. über die Einw. von Na-Disulfat, Ameisensäure, K-Dichromat — sowohl als Vorbeize wie auch beim Nachchromieren — und über die Einw. von Anthracensäureschwarz und Indigo auf die Festigkeit der Wollfaser angestellt; die Best. der Festigkeit geschah mit Hilfe eines Dynamometers von JOHN NESBITT, Manchester. Die Verss. lehren, daß eine Schädigung der Wolle durch

Digitized by Google

das Färben und speziell durch Nachchromieren in keiner Weise eintritt, und die Behauptungen KAPFFs völlig unzutreffend sind. (Färber-Ztg. **19**. 213—20. 1/7. Frankfurt a. M. Lab. von CASSELLA & Co.) HENLE.

Loock, *Beitrag zur Patinabildung*. Das Düsseldorfer Johann Wilhelm-Denkmal ist von einer leuchtenden, grünen Patina überzogen, die an einigen Stellen durch dunkle Flecken von wechselnder Ausdehnung und Stärke beeinträchtigt wird. Die patinafreie Bronze enthält nach der Analyse zweier, an verschiedenen Stellen entnommener Proben: Cu: 71,74 und 75,96%, Zn: 25,58 und 21,47%, Sn: 2,37 und 1,34%, Pb: 0,91 und 1,22%; die Zus. der Bronze ist also nicht einheitlich, der Zn-Gehalt ist sehr hoch und wird von dem keiner anderen Bronzestatue erreicht. Bei dem Schwarzwerden von Bronzegüssen ist zu unterscheiden, ob die Färbung aus der Patina hervorgeht oder unmittelbar aus der Bronze. Die schwarzen Flecken des Johann Wilhelm-Denkmals enthalten in %: Basisch-schwefelsaures Cu 37,68, Cu 11,35, Zn 10,00, SiO_2 17,00, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 12,00, CaO 3,39, W. 5,00, organische Stoffe 3,58, also rund 61% aus der Luft aufgenommene Stoffe, die die Fleckenbildung hervorgerufen haben dürften. Während in der patinafreien Bronze das Verhältnis Cu : Zn = 3,54 : 1 ist, beträgt es in den Flecken 2,63 : 1. Anscheinend werden demnach durch SO_2 und H_2SO_4 der Atmosphäre oder durch faulende organische Stoffe die unl. Cu-Salze der Patina in l. umgewandelt und durch Regen fortgeführt. Die Fleckenbildung ist somit in diesem Falle auf die Einw. der Atmosphäre zurückzuführen; es ist anzunehmen, daß sie weiter fortschreiten wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 226—29. 30/6. [1/6.] Düsseldorf.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 200682 vom 22/3. 1904. [25/7. 1908].

Franz Erban, Wien, *Verfahren zur Herstellung von in hartem Wasser klar löslichen Alizarinpräparaten*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß *gelatineartige Körper*, z. B. *Leim*, imstande sind, die *Fällung der Alizarinfarbstoffe* durch Kalk- (und Magnesia-) Salze in für Färbereizwecke ausreichendem Maße zu verhindern, wenn man die Farbstoffe vorher durch längeres Erhitzen mit *Gelatine* u. einem geeigneten alkal. Körper, z. B. *Borax*, in die l. Form übergeführt hat. Das so erhaltene Präparat kann entweder bis zur Dickflüssigkeit kons. oder bis zur Trockne gebracht werden; in beiden Fällen erhält man beim Verdünnen, bezw. Lösen mit *hartem Wasser* Lsgg., welche nach jeder der bekannten Methoden zum Färben und Drucken benutzt werden können, wobei sie einerseits den Farbstoff nur langsam und sehr gleichmäßig an die Beize abgeben, ohne daß das darin enthaltene Alkali auf letztere abziehend wirkt, während andererseits jederzeit aus ihnen je nach Bedarf vor oder während der Operation durch entsprechenden Zusatz einer schwachen, am besten organischen S., z. B. Essigsäure, der Alizarinfarbstoff in unl. Form regeneriert werden kann. Hierbei bewirkt die Gelatine, daß die Abscheidung nicht körnig, krystallinisch, sondern in feinstem, amorphem Zustande erfolgt, wodurch nicht nur eine vollständige Ausnutzung des Farbstoffs, sondern auch erhöhte Egalität, bessere Durchfärbung u. Reibechtheit erzielt wird.

Kl. 12c. Nr. 200533 vom 24/3. 1907. [21/7. 1908].

Ludwig Laessig, Magdeburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Krystallisation in Bewegung*. Bei diesem Verf. wird das sonst bei der Krystallisation in Be-

Digitized by Google

wegung übliche Rühren der Lsg. durch ihre eigene Ortsveränderung bewirkt. Zu diesem Zweck läßt man die Lsg. in einem Raum, in dem übereinanderliegende wagerechte oder schwach geneigte Flächen oder flache Mulden angeordnet sind, unter Erwärmung oder Abkühlung und zweckmäßigerweise auch unter Luftverdünnung von einer der Flächen oder Mulden auf die andere herabrieseln, wodurch gleichzeitig eine starke Verdunstung erzielt wird.

Kl. 12k. Nr. 200592 vom 19/4. 1907. [22/7. 1908].

Louis Dill, Frankfurt a/M., *Ammoniakabtreibeapparat*. Dieser Ammoniakabtreibeapparat besteht aus stufenartig übereinander liegenden u. zickzackartig aufgebauten Zellen von langgestreckter, kastenartiger Form, die auf einer Stirnseite durch von außen abnehmbare und zur Erhaltung eines konstanten Flüssigkeitsstandes als Überläufe ausgebildete Rohrstücke zum Leiten des Ammoniakwassers und auf der entgegengesetzten Stirnseite durch ebensolche zum Leiten des Destillationsdampfes bestimmte Rohrstücke miteinander verbunden sind, während für die weitere Verteilung des Dampfes in bekannter Weise langgestreckte und in das W. tauchende Glocken vorgesehen sind, die von außen befestigt sind u. nach Lösen von Verbindungsstücken ohne weiteres und bequem aus der Zelle zwecks Reinigung herausgezogen werden können.

Kl. 89k. Nr. 199753 vom 8/7. 1906. [2/7. 1908].

Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke. Lösliche Stärke* wird nun dadurch in sehr einfacher Weise erhalten, daß man der Stärke entweder ein *Perborat* (*Natriumperborat*) trocken beimischt, wobei bei dem zum Gebrauch stattfindenden Aufkochen die *Stärkelösung* entsteht, oder daß man die Stärke bei Tempp. bis zu 40° mit Lsgg. der Perborate einige Stdn. behandelt, darauf abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Kl. 12o. Nr. 200149 vom 15/9. 1906. [8/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 179947 vom 24/6. 1905; C. **1907**. I. 433.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Darstellung von acetylierten Nitrocellulosen*. Es wurde gefunden, daß bei Ggw. eines Kondensationsmittels nicht nur durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, sondern auch durch Einw. von Eg. auf *Nitrocellulose Acetylnitrocellulosen* erhalten werden. Bei diesem Verf. können als Ausgangsmaterial niedrig- und hochnitrierte Cellulosen und als Kondensationsmittel Schwefelsäure, Dimethylsulfat, Phosphorsäure, Benzolsulfosäure, Benzolsulfinsäure usw. verwendet werden. Die dabei erhaltenen Prodd. weisen von nach Patent 179947 erhältlichen Derivaten keine merkliche Verschiedenheit auf; sie brennen ruhiger ab, als das Ausgangsmaterial, u. können leicht denitriert werden.

Kl. 12o. Nr. 200150 vom 3/10. 1907. [9/7. 1908].

Georg Schroeter und **Walther Sondag**, Bonn, *Verfahren zur Darstellung von Amyläther und von Äthern mit höherem Kohlenstoffgehalt aus den entsprechenden Alkoholen*. Der hauptsächliche Inhalt dieser Patentschrift ist S. 495 angegeben. Dem dort Angeführten wäre nachzutragen: Von Wichtigkeit ist der Umstand, daß im Gegensatz zu den Äthern der niederen Alkohole die Äther der höheren Alkohole — vom Butylalkohol an — höher sieden als die letzteren, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, die Reaktionstemperatur ohne Anwendung von Druckgefäßen allmählich zu steigern. Der *Amyläther*, eine birnenartig riechende Flüssigkeit, kann als Extraktionsmittel für Fettstoffe, Alkaloide, Riechstoffe etc.,

Digitized by Google

als Lösungsmittel, z. B. bei den GRIGNARDschen Reaktionen, in der Lackindustrie etc., sowie auf medizinischem Gebiet Anwendung finden. Wie Amylalkohol lassen sich *Hexyl-*, *Heptyl-*, *Benzylalkohol* u. a. durch Erhitzen mit wenig Schwefelsäure oder Sulfosäuren, besonders Methionsäure, in die entsprechenden Äther überführen.

Kl. 12o. Nr. 200200 vom 14/8. 1906. [10/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.* Es wurde gefunden, daß die *Methylthiosalicylsäure*, $C_6H_4<^{CO(OH)}_{S.CH_3}$, unter der Einw. alkal. Kondensationsmittel, insbesondere der Ätzalkalien u. der Alkalialkoholate, bei höherer Temp. in *3-Oxy(1)thionaphthen*, $C_6H_4<^{CO}_{S}>CH_2$, übergeht. An Stelle der freien Methylthiosalicylsäure bedient man sich zweckmäßig ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze oder ihrer Ester. Den *Methylthiosalicylsäuremethylester* erhält man durch Ätherifizieren des Thiosalicylsäuremethylesters nach gebräuchlichen Methoden; er bildet farblose, mit Wasserdampf flüchtige Nadeln vom F. 67°. Durch Verseifen des Esters erhält man die Methylthiosalicylsäure vom F. 168—169°. — Das nächste Analogon der Methylthiosalicylsäure, nämlich die *Methylsalicylsäure*, gibt bei der Einw. alkal. Mittel kein Ketocumaron, sondern Anisol und Kohlensäure.

Kl. 12o. Nr. 200201 vom 19/1. 1907. [11/7. 1908].

Amé Pictet, Genf, *Verfahren zur Herstellung von Acetylnitrat oder von Acetylnitrat enthaltenden Gemischen.* Zu den Referaten über die Veröffentlichungen von PICTET u. KHOTINSKY (vergl. C. **1907**. I. 1025 u. 1246) ist noch nachzutragen, daß bei der Darst. von *Acetylnitrat* aus *Salpetersäureanhydrid* und *Essigsäureanhydrid* auch wasserentziehende Mittel, wie Phosphorpentoxyd oder Schwefeltrioxyd, verwendet werden können.

Kl. 12o. Nr. 200202 vom 26/6. 1907. [9/7. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Dioxythionaphthencarbonsäure.* Gemäß Patentschrift 192075 (C. **1908**. I. 781) erhält man aus Sulfosäuren der Phenylthioglykol-o-carbonsäure beim Erhitzen mit Alkalien Sulfosäuren des Oxythionaphthens. Es wurde nun gefunden, daß der Reaktionsverlauf ein anderer ist, wenn man die *5-Sulfophenyl-1-thioglykol 2-carbonsäure* mit Ätzkali erhitzt. Es wird dann nämlich zuerst die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und eine Probe der Schmelze zeigt dementsprechend beim Ansäuern das Vorhandensein von Schwefligsäure, während Oxydationsmittel keine Farbstoffbildung herbeiführen. Beim weiteren Erhitzen der Schmelze färbt sich diese gelblich; eine Probe der Schmelze gibt dann beim Ansäuern eine Fällung der *Dioxythionaphthencarbonsäure;* wenn man diese mit Oxydationsmitteln behandelt, z. B. mit Eisenchlorid, so entsteht nun ein Farbstoff. Die Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt durch Ätzkali oder durch ein Gemenge von Ätzkali und Ätznatrium bei etwa 140—160° und die weitere Überführung in das *Thionaphthenderivat* beim Erhitzen auf 170—180°. Wenn man dagegen mit Ätznatron erhitzt, so bildet sich selbst bei Steigerung der Temperatur auf 210° Schwefligsäure nur in geringer Menge, während Oxydationsmittel dann mit der Schmelze *Thioindigosulfosäure* liefern. Die 5-Sulfophenyl-1-thioglykol-2-carbonsäure ist in bekannter Weise aus 5-Sulfoanilin-2-carbonsäure erhältlich, sie fällt aus kons. Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Salzsäure als Monokaliumsalz aus;

Digitized by Google

dieses ist ll. in h. W. und krystallisiert in langen Nadeln. Die *Dioxythionaphthencarbonsäure* ist voluminös krystallinisch; beim Kochen mit W. geht sie in *Dioxythionaphthen* über, das aus viel h. W. in Nadeln krystallisiert u. bei 198° schmilzt. Beim Erwärmen der neuen Verbb. mit Eisenchlorid entsteht ein alkalilöslicher braunroter Farbstoff.

Kl. 12p. Nr. 200203 vom 22/5. 1906. [8/7. 1908].

Wilhelm Traube, Berlin, *Verfahren zur Darstellung basischer Verbindungen aus Methyläthylketon.* Zu dem Referat (C. **1908**. I. 1529) über die entsprechende Veröffentlichung in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 777—82 ist noch nachzutragen: Bei der Darst. von *α,α',β-Trimethyl-α,α'-diäthyl-γ-ketopiperidin* (oder kürzer *Trimethyläthylketonamin*) aus *Methyläthylketon* enthält die von den wenig löslichen Oxalaten des Trimethyläthylketonamins und Ammoniak abfiltrierte Flüssigkeit noch erhebliche Mengen des in A. leicht l. Oxalats einer Base, welche sich als Nebenprod. außer dem hauptsächlich entstehenden Trimethyläthylketonamin bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon bildet. Man gewinnt ihr Oxalat durch Eindampfen der alkoh. Lsg. Die aus dem Oxalat durch Alkali in Freiheit gesetzte Base siedet niedriger als das Trimethyläthylketonamin, nämlich bei 104° unter 30 mm Druck. Die freie Base stellt ein gelbes, mit A. und Ä. mischbares, basisch riechendes Öl dar, welches mit SS. ll. Salze bildet. Von den Salzen des Trimethyläthylketonamins, $C_{12}H_{23}NO$, sind noch anzuführen: Das saure Oxalat schm. bei 183° unter Zers.; es ist wl. in k. A. Das neutrale Oxalat krystallisiert in Nadeln, in W. l. Das *Chlorhydrat* schm. bei 128° und ist sll. in W. Das in W. sll. neutrale Sulfat schm. bei 188° unter Zers. Das in k. W. wl. Nitrat schm. bei 169—172°, das Pikrat bei 165—166°.

Kl. 21f. Nr. 200886 vom 9/6. 1907. [20/7. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung kohlenstofffreier Metallglühfäden.* Zur Beseitigung des z. B. von dem kohlenstoffhaltigen Bindemittel herrührenden Kohlenstoffs aus Metallglühfäden wird nun der *kohlenstoffhaltige Glühfaden* in einer Atmosphäre von *Essigsäuredämpfen* durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes erhitzt. Zu dem Zweck bringt man den Glühfaden an Elektroden angeschlossen in den Rezipienten einer Luftpumpe und setzt gleichzeitig in den Rezipienten ein Schälchen mit Eg. oder setzt den Rezipienten durch ein Rohr mit einem Eisessigbehälter in Verb. Nachdem ein genügendes Vakuum hergestellt ist, verdampft der Eg., u. wenn jetzt der Faden zum Glühen gebracht wird, tritt eine rasche Entkohlung ein.

Kl. 21f. Nr. 200938 vom 16/6. 1905. [20/7. 1908].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolframmetall für elektrische Lampen.* Um kohlenstofffreie Metallfäden zu erhalten, verwendet das neue Verf. die *kolloidale Wolframsäure*, $H_2W_3O_{10}$, welche mit wenig W. eine zähe, klebrige Fl., wie arabisches Gummi, bildet. Zu dem Zweck wird aus einer Lsg. von kolloidaler Wolframsäure, *Metawolframsäure* oder *Ammoniummolframat* (welche letzteren ebenfalls mit W. eine klebrige Fl. ergeben) u. pulverförmigem, metallischem *Wolfram* eine knetbare M. geformt und daraus Fäden gepreßt, welche nach dem Trocknen in einer reduzierenden Gasatmosphäre oder im Vakuum mittels des elektrischen Stroms in üblicher Weise geglüht werden.

Hierbei verlaufen folgende Rkk.: a) koll. Wolframsäure:

$$W + H_2W_3O_{10} + nH = 4W + 10H_2O + nH;$$
$$W + H_2W_3O_{10} \text{ (im Vakuum)} = 4W + (H_2O + 8O) - \text{Vakuum}.$$

Digitized by Google

b) Ammoniummetawolframat:

$$W + (nH_4)\cdot 2W_4O_{13} + 8H_2O + nH = 5W + 2n + 21H_2O + nH;$$
$$W + (nH_4)\cdot 2W_4O_{13} + 8H_2O \text{ (im Vakuum)} = 5W + (12H_2O + 90 + 2n)\text{Vakuum}.$$

Kl. 21f. Nr. 200939 vom 9/6. 1907. [20/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194478 vom 22/7. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1009.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wolframglühfäden.* Zur Herst. von *Wolframglühfäden* wird nun die plastische M., wie sie nach dem Hauptpat. erhalten wird, mit oder ohne Zusatz anderer Stoffe, wie metallisches Wolfram oder Wolframverbindungen oder andere Metalle oder Metallverbb., in die Fadenform gebracht, als- dann auf etwa 300—500° erhitzt, worauf die weitere Behandlung des Fadens in bekannter Weise erfolgt.

Kl. 22a. Nr. 200601 vom 9/5. 1907. [20/7. 1908].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von blauen Wollfarbstoffen.* Blaue Wollfarbstoffe werden nun erhalten, wenn man die Diazoverbindungen der aus *Benzoxazolen* mit freier Parastellung zum Stickstoff durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion erhältlichen *Aminobenzoxazole* mit Chromotropsäure kombiniert und die erhaltenen Produkte durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift. Beschrieben ist die Darst. des Farbstoffs aus: *4-Chlor-6-amino-2,1-äthenylaminophenol* (aus *4-Chlor-2,1-äthenylaminophenol* durch Nitrieren u. Reduzieren), aus *4-Methyl-5-amino-2,1-äthenylaminophenol* und aus *5-Amino-2,1-äthenylaminophenol;* der erstere färbt Wolle in saurem Bade in rein blauen Tönen, der zweite etwas grüner, der letztere röter an.

Kl. 23e. Nr. 200684 vom 12/8. 1906. [23/7. 1908].

Vereinigte chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung gebleichter Seife.* Durch Zusatz von *Alkaliperoxyden* zur *Seife* während des Siedens (aus Pat. 539 547) läßt sich nur eine geringe Bleichung erzielen. Dagegen läßt sich nun durch Zusatz der *Alkalisalze der Persäuren*, wie *Überschwefelsäure*, *Überkohlensäure*, *Überborsäure* während des Verseifungsprozesses eine Bleichung herbeiführen, so daß das fertige Prod., insbesondere solches aus *Leinöl*, *Cottonöl*, *Knochenöl*, *Palmöl* und *Sulfuröl*, hellfarbig ist.

Kl. 28a. Nr. 200539 vom 22/9. 1904. [21/7. 1908].

E. E. M. Payne, Aylesbury, **W. H. Staynes**, **John H. Smith** und **Walter H. Sturges**, Leicester, Engl., *Verfahren des Gerbens mit einem Extrakt aus Torf.* Dieses *Gerbverfahren* besteht darin, daß als erstes Bad für die Häute ein auf bekannte Weise durch Behandeln von *Torf* mit wss. Alkalien erhaltenes, von den festen Bestandteilen befreites und vorsichtig neutralisiertes *Torfextrakt* benutzt wird, worauf die Häute zur B. von Leder einer Nachbehandlung mit S. unterzogen werden. Um das Extrakt zwecks bequemeren Transports in feste Form überzuführen, wird dasselbe mit überschüssiger S. versetzt, wodurch das ganze Humusextrakt niedergeschlagen wird, welches sodann noch getrocknet u. gepulvert werden kann. Im Gebrauchsfalle wird daraus durch Auflösen in *essigsaurem Natrium* ebenfalls eine *Gerbbrühe* erhalten.

Kl. 32b. Nr. 199503 vom 19/7. 1907. [19/6. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, *Verspiegelungsverfahren.* Die bisherigen *Verspiegelungsverfahren* mittels Silbernitrats erfordern große Geschicklichkeit und haben Übelstände im Gefolge, was bei dem

Digitized by Google

neuen Verf. vermieden wird. Nach demselben wird nicht, wie bisher, die sämtliche zur Reduktion erforderlichen Bestandteile enthaltende Silberlsg. auf die zu versilbernde Fläche aufgetragen, sondern eine Silberlösung, welche an und für sich nicht verspiegelnd wirkt, weil sie entweder das Reduktionsmittel oder das für die Reduktion außerdem erforderliche alkal. Mittel nicht enthält; durch hierauf in zweiter Phase erfolgende Einw. dieser fehlenden Agenzien für sich wird erst die Reduktion zu Silber herbeigeführt. So verspiegelt eine konz. mit Formaldehyd versetzte Silbernitratlsg. nicht; erst wenn man die mit einer solchen Lsg. überzogenen Flächen der Einw. alkal. Reagenzien, z. B. Ammoniak, aussetzt, wird ein Spiegel gebildet. Oder umgekehrt: die Lsg. von Silberoxydammoniak verspiegelt nicht; erst wenn man die damit überzogene Fläche Formaldehyddämpfen aussetzt, entsteht ein Spiegel. Das wesentliche des neuen Verf. ist eben, daß das Auftragen der Silberlsg. u. die Reduktion in zwei aufeinanderfolgenden Phasen erfolgt.

Kl. 39b. Nr. 200139 vom 8/9. 1904. [8/7. 1908].

Paul Stemann Tönder Voigt, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Casein.* Das Verf. bezweckt die Herst. einer plastischen M. aus Casein, die sich beliebig formen läßt u. dann mittels Formalin gehärtet und unl. gemacht werden kann, wodurch ein sehr hartes und widerstandsfähiges Prod. erzielt wird. Das Verf. besteht darin, daß in Caseinmassen in der Wärme *Chlorcalcium* gebildet wird, welches das Casein in eine gummiähnliche Masse überführt, die unmittelbar form- und preßbar ist. Die Erzeugung des Chlorcalciums in der Caseinmasse kann entweder in der Weise geschehen, daß *Milch* oder sonstige caseinhaltige Fll. mittels Salzsäure gefällt und der saure Caseinbrei mittels Calciumverbb. neutralisiert wird; hierbei entsteht innerhalb des Caseins an vielen Stellen gleichzeitig Calciumchlorid, dessen Einw. auf das Casein im Augenblick der Bildung im Verein mit der Wärme besonders kräftig zu sein scheint, denn die so hergestellte Masse zeigt eine starke Zähigkeit und große Zusammenhangskraft. Oder aber es kann umgekehrt das Casein in *Kalkmilch* gelöst und diese Lsg. dann in der Wärme mit Salzsäure gefällt werden, wobei derselbe Vorgang stattfindet. Statt des Kalkes können auch andere Calciumverbb., wie das *Carbonat* oder das *Phosphat* etc., verwendet werden.

Kl. 39b. Nr. 200466 vom 1/5. 1906. [20/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; vgl. C. **1908**. I. 1007.)

Hans Kuźel, Baden bei Wien, *Verfahren zur Herstellung von Körpern und Gegenständen aller Art aus den Elementen Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Thorium, Zirkonium, Bor, Silicium, Platin, Osmium, Iridium, Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon, Blei, Kupfer nach Pat. 194348 unter Verwendung dieser Elemente in kolloidalem Zustand.* Um Gegenstände und Körper aller Art herzustellen, wird im wesentlichen ebenso verfahren, wie es nach dem Hauptpat. für die Herst. von Glühkörpern beschrieben ist, jedoch mit dem Unterschiede, daß nunmehr die nach Pat. 186980 (vgl. C. **1907**. II. 1276) *peptisierten Kolloide* treten. Die auf diese Weise hergestellten Körper (z. B. *Gewehrprojektile* von hohem D.) lassen sich durch Pressen sehr weit entwässern, bekommen dabei keine Risse u. Sprünge u. hängen so fest zusammen, daß man sie nach kurzem (1—2-stdg.) Erhitzen auf starke Rotglut, das man am besten in reduzierender Atmosphäre vornimmt, beispielsweise mit einem *Bleimantel* übergießen und als Geschosse von hohem D. verwenden kann.

Kl. 39b. Nr. 200667 vom 11/11. 1906. [22/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 197154 vom 24/7. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1594.)

Max Fränkel & Runge, Spandau, *Verfahren zur Herstellung kautschukmilch-*

Digitized by Google

ähnlicher, filtrierbarer Flüssigkeiten aus Altgummi oder Gummiabfällen. Es hat sich ergeben, daß das Erhitzen der nach dem Hauptpat. erhaltenen schmierigen Kautschukmasse mit W. unter Druck, um sie in eine filtrierbare Fl. überzuführen, nicht erforderlich ist, sondern daß es hierzu genügt, die M. mit h. W., gelegentlich sogar nur mit k. W. aufzurühren.

Kl. 39b. Nr. 200746 vom 28/11. 1907. [25/7. 1908].

Fritz Steinitzer, Arbon, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines als Füllmittel für Kautschuk und für ähnliche Verwendungszwecke geeigneten festen Körpers und eines in der Hitze nicht gelatinierenden Öles aus chinesischem Holzöl.* Dieser feste Körper wird erhalten durch Behandlung des *chinesischen Holzöles* mit *Schwefelsäure* vom D. 1,597—1,759 in der Kälte; eine S. von anderem D. ist nicht geeignet. Aus der danach erhaltenen bräunlichen, festen Masse läßt sich durch bloßes Waschen mit k. oder h. W. die Schwefelsäure vollständig entfernen, u. es resultiert ein gelbgraues Pulver von schwachem Geruch und neutraler Rk., welches keinen Schwefel in irgend einer Form gebunden enthält. Dieser Körper schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur und ist in W., sowie den üblichen Fettlösungsmitteln unl.; in einigen der letzteren quillt er auf. Für Fll. besitzt er ein großes Aufsaugevermögen, außerdem besitzt er die Fähigkeit, *Farbstoffe, Salze etc. aus Lsgg. aufzunehmen und festzuhalten.* Er soll als *Träger für Arzneimittel*, als *Füllstoff für Gummiindustrie, Isoliermassen* u. dgl. benutzt werden. Er läßt sich durch ätzende u. kohlensaure Basen leicht verseifen. Wird die erhaltene Seife mit S. zersetzt, so scheidet sich ein sehr dickflüssiges, rotbraunes, trocknendes *Öl* ab, welches beim Erhitzen nicht gelatiniert, fast geruchlos ist u. sich mit A. in jedem Verhältnis mischt. Statt durch Verseifung mit Alkali kann der feste Körper auch durch Behandlung mit SS. oder W. unter Druck in das Öl übergeführt werden. Das Öl soll eingedicktes Leinöl ersetzen (*Leinölersatz*) u. seiner Löslichkeit in A. wegen als *Zusatz zu Lacken, Kunstschellack* etc. dienen.

Kl. 40a. Nr. 199852 vom 23/1. 1906. [3/7. 1908].

William Blackmore und **Alfred Howard**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus pyritischen Erzen durch sulfatisierendes Rösten und nachfolgendes Auslaugen.* Das Verf. bezweckt, die sulfatisierende Röstung derartig zu leiten, daß man unter Vermeidung unl. Eisenverbb. fast alles Sulfid in Sulfat überführt, welches man dann mit verd. Schwefelsäure auslaugen kann. Als Mittel hierzu dient die Einschaltung einer bestimmten, und zwar 450° nicht übersteigenden Temp. beim Rösten, wobei durch Zuführung von Luft oder Dampf der Prozeß in an sich bekannter Weise beschleunigt oder gemäßigt werden kann. Beim Auslaugen des Röstgutes mit verd. S. gehen *Eisen, Kupfer, Nickel* und *Kobalt* in Lsg. und werden aus derselben in bekannter Weise für sich abgeschieden. Aus dem Rückstand können die *Edelmetalle* in bekannter Weise gewonnen werden.

Kl. 40a. Nr. 200082 vom 20/10. 1906. [6/7. 1908].

Otto Meurer, Köln, *Verfahren zur Darstellung von Metallsulfaten aus eisenmonosulfidhaltigen Sulfiden durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Alkalisulfat und Kohle und nachfolgende Selbstoxydation der Masse an der Luft.* Das neue Verf. unterscheidet sich von bekannten ähnlichen dadurch, daß die Selbstoxydation der mit Alkalisulfiden etc. behandelten Erze durch Erhitzen an der Luft nur so weit getrieben wird, daß sich Eisenoxyd bildet, welches in verdünnter Säure löslich bleibt. Dieser Punkt wird dadurch bestimmt, daß zeitweilig Proben entnommen und festgestellt wird, ob sich Eisenoxyd gebildet hat, und ob dies noch in S. l. ist. Sobald eine Probe zeigt, daß ein Teil des Eisenoxyds wl.

Digitized by Google

oder unl. zu werden beginnt, wird das Erhitzen an der Luft abgebrochen. Die Temp. hängt von der Natur der angewendeten Erze ab und beträgt im allgemeinen etwa 300—400°. Nach Auslaugen der Metallsulfate und der Eisenoxyde werden die noch nicht oxydierten Metallsulfide und etwa verbliebenes Eisensulfid der weiteren Oxydation zur B. von Sulfat und Oxyd und darauffolgender Laugung unterworfen.

Kl. 40a. Nr. 200372 vom 28/11. 1905. [14/7. 1908].

Hoak Victor Hybinette, Westfield, V. St. A., *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Kupfer und Nickel durch Rösten und Auslaugen von Kupfernickelstein od. dgl.* Zur Abscheidung von Kupfersulfat wird das geröstete Gut mit schwacher Schwefelsäure ausgelaugt, worauf der Rückstand gegebenenfalls wiederholt mit starker Schwefelsäure geröstet und behufs weiterer Abscheidung von Kupfersulfat mit schwacher Schwefelsäure ausgelaugt wird. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit Salzsäure oder deren Äquivalenten erhitzt, um Kupferchlorid zu erzeugen, das durch Auslaugen abgeschieden wird, während der Rückstand aus Nickeloxydul besteht, welches auf gebräuchlichem Wege zu metallischem Nickel reduziert wird. Bei dem Rösten mit starker Schwefelsäure kann man auch, insbesondere bei Verarbeitung von Röstgut mit 12—15% Kupfergehalt, die Erhitzung des Rückstandes mit der starken Schwefelsäure bis zur Zers. der Sulfate des Kupfers und Nickels durchführen und dann ebenfalls mittels schwacher Schwefelsäure das Kupferoxyd als Sulfat auslaugen.

Kl. 40a. Nr. 200467 vom 18/5. 1907. [20/7. 1908].

Wilhelm Borchers und **Felix Warlimont**, Aachen, *Verfahren zur Verarbeitung eisen- und kupferhaltiger sulfidischer Nickelerze oder Hüttenprodukte durch Rösten, Auslaugen und Schmelzen.* Dieses Verf. unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen dadurch, daß man so, d. h. bei niederer Temp., sulfatisierend röstet, daß die Hauptmenge des Kupfers und auch vorhandenes *Kobalt* in wasserl. Sulfat, die Hauptmenge des Eisens in unl. Oxyd übergeführt wird und die Hauptmenge des Nickels mit diesem als unl. Sulfid zurückbleibt. Dieser Rückstand wird ganz so verarbeitet, als ob man ein kupferfreies Nickelerz vor sich hätte, durch Erschmelzen eines Rohsteines, Konzentrieren desselben durch Wiederholen des Röstens und Steinschmelzens oder durch Verblasen im Konverter bis zur Gewinnung eines Konzentrationssteines von etwa 75% Nickel. Dieser Stein kann entweder unmittelbar elektrolysiert oder durch Totrösten und reduzierendes Schmelzen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen auf ein Rohnickel verarbeitet werden, das, wenn es Edelmetalle (vielfach Platin) enthält, noch elektrolysiert wird. Der bei der Elektrolyse des Konzentrationssteines oder des Rohnickels verbleibende Anodenrückstand wird auf *Platin* verarbeitet.

Kl. 40a. Nr. 200613 vom 19/4. 1907. [21/7. 1908].

Guido de Bechi und **Reginald Wynn Rücker**, London, *Verfahren zur Verarbeitung gemischter sulfidischer Zinkerze mit Ferrisulfat unter Oxydation des entstehenden Ferrosulfats und unter Nutzbarmachung der beim Calcinieren von Zinksulfat erzeugten sauren Gase für den Arbeitsgang.* Nachdem die sulfidischen Rohzinkerze in ein unfühlbares Pulver übergeführt sind, werden sie bei Siedehitze oder unter Druck mit einer konz. Lsg. von *Ferrisulfat* behandelt, wodurch die Sulfide gemäß der Gleichung: $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$ unter Abscheidung freien Schwefels in Sulfate verwandelt werden. Die erhaltene Zinkeisensulfatlsg. wird von den unl., das Blei enthaltenden Rückständen durch Filtrieren getrennt und das Ferrosulfat in derselben durch Oxydation, zweckmäßig

Digitized by Google

mittels Salpetersäure und unter Verwendung der beim Calcinieren von Zinksulfat sich bildenden sauren Dämpfe in Ferrisulfat übergeführt. Da letzteres all. ist, so läßt sich das Zinksulfat von demselben leicht durch Krystallisation trennen. Die erhaltene Ferrisulfatlsg. wird zum Ausziehen neuer Erzmengen benutzt, während das Zinksulfat zu *Zinkoxyd* calciniert wird und dabei die sauren Gase liefert, welche bei der Oxydation der Ferrosulfatlsg. verwandt werden. Häuft sich das Eisen in der Lsg. zu stark an, so wird ein Teil von Zeit zu Zeit durch Zinkoxyd als Eisenhydroxyd oder basisches Ferrosulfat niedergeschlagen. Wie ersichtlich, erfordert das neue Verf. außer der kleinen Menge Natriumnitrat zwecks Oxydation der Ferrosulfatlsg. nur rohes, ungeröstetes Erz als Ausgangsstoff und Kohle.

Kl. 40a. Nr. **200747** vom 24/1. 1907. [25/7. 1908].

Gustave Delplace, Namur, Belg., *Verfahren zur Entfernung des Fluors aus fluorhaltigen Mineralien durch Behandeln der Mineralien mit starker Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure.* Der *Fluorgehalt* von Erzen, insbesondere *Blenden* verhindert ihre Verwendung zur Schwefelsäurefabrikation; das Verf. bezweckt die Beseitigung dieses schädlichen Fluorgehalts, und zwar geschieht dies durch Behandlung der zerkleinerten Erze in bekannter Weise mit starken Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure in der Wärme, wobei durch eine Beigabe von Kieselsäure, falls dieselbe nicht in genügender Menge im Erz vorhanden ist, die Abtreibung und Aufsaugung der Fluorgase erleichtert wird.

Kl. 40c. Nr. **199554** vom 3/4. 1906. [19/6. 1908].

Emil Günther und **Rudolf Franke**, Eisleben, *Verfahren zur Verarbeitung von Kupfernickelstein, bezw. Nickelkonzentrationsstein.* Zur Verarbeitung der genannten Nickelerze wird der Stein u. dgl. in der Lsg. eines Chlorids, wie Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kupferchlorid bei nicht zu hoher Temp. mit *Chlorgas* behandelt, wobei unter Abscheidung von Schwefel gemäß der Gleichung:

$$a\,NiS + b\,Cu_2S + c\,FeS + d\,Cl_2 + e\,NaCl = a_1\,NiCl_2 + b_1\,CuCl_2(Cu_2Cl_2) + c_1\,FeCl_2(FeCl_2) + (a_2 + b_2 + c_2)\,S + e\,NaCl$$

die entsprechenden Metallchloride gebildet werden, worauf die geklärten Laugen elektrolytisch weiter behandelt werden. Auch kann die chlorierende Aufschließung des Steines ebenfalls auf elektrolytischem Wege unter gleichzeitiger Gewinnung von Kupfer erfolgen, indem der Stein in einer salzsauren Lsg. von Kupferchlorid und einem Alkali- oder Erdalkalichlorid als Anode dient.

Kl. 40c. Nr. **199729** vom 26/4. 1907. [24/6. 1908].

Albert Nodon, Bordeaux, Frankr., *Verfahren zur Wiedergewinnung von Zinn aus Abfällen von Blei-Zinn-Legierungen, von mit Zinn plattierten Bleiwaren u. dergl.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle, zwecks Auflösung des Zinns zur elektrolytischen Gewinnung mit einer h., das Blei nicht angreifenden Lsg. von Schwefelsäure, *Stannichlorid* u. *Stannisulfat* behandelt werden.

Kl. 42l. Nr. **199494** vom 31/5. 1906. [17/6. 1908].

Emil Schatz, Frankfurt a. M., *Gasuntersuchungsapparat.* Bei diesem selbsttätig wirkenden Gasuntersuchungsapparat, bei welchem die Gase mittels Membranen angesaugt, gemessen und bewegt werden, ist die Membran in ihrer Bewegung begrenzt und mit Absperrvorrichtungen versehen, welche abwechselnd geöffnet und geschlossen werden, so daß durch die Membran das Gas angesaugt, gemessen und weiter befördert wird. Mit der Membran zwangläufig verbunden ist ferner ein Verschluß für das Meßgefäß, der durch dieselbe geöffnet oder geschlossen

Digitized by Google

wird. Die Bewegung der Membran, ebenso wie diejenige des Verschlusses wird durch einen periodisch gefüllten und entleerten Flüssigkeitsbehälter bewirkt.

Kl. 48a. Nr. 200142 vom 28/11. 1906. [8/7. 1908].

Adolf Barth, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, *Verfahren zur Herstellung eines Cyanalkalidoppelsalz liefernden Elektrolyten in fester, beständiger Form.* Haltbare, feste *Cyanalkalidoppelsalzelektrolyte* werden erhalten, wenn man ein Gemisch ihrer festen Komponenten herstellt; schon beim Vermischen derselben in der Kugelmühle zeigt eine bedeutende Wärmeentw. an, daß schon hierbei eine teilweise, exotherm verlaufende B. fertiger Doppelcyanide stattfindet. Zur Herst. der Bäder, welche eine hervorragende Niederschlagsarbeit leisten, brauchen die trocknen Elektrolyte nur in k. W. gel. zu werden.

Kl. 48d. Nr. 200174 vom 27/3. 1907. [8/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171562 vom 14/10. 1904; vgl. C. **1906**. II. 837.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetall.* Es hat sich ergeben, daß das *Silicium* am besten härtend wirkt, wenn es in Mengen zwischen 1 und 10% verwendet wird, da die härtende Wrkg. des Siliciums bei Vermehrung der Zusätze über 1% noch wesentlich zunimmt, ohne daß die sonstigen guten Eigenschaften des Metalles, insbesondere dessen Duktilität, nennenswert beeinträchtigt werden. Am besten scheint ein Zusatz von 2—3% Silicium zu wirken.

Kl. 48d. Nr. 200175 vom 27/3. 1907. [9/7. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 171562 vom 14/10. 1904; vgl. vorst. früheres Zus.-Patent Nr. 200174)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Härten von weichem Tantalmetall.* Nach diesem Verf. soll die Härtung des Tantalmetalls mittels Sauerstoffs gemäß dem Hauptpat. nun dadurch bewirkt werden, daß das zu härtende Metall mit *sauerstoffhaltigem Tantalmetall* zusammen geschmolzen wird. Die härtende Kraft des oxydischen Tantalmetalls kann empirisch, aber auch aus dem festzustellenden Gehalt an Sauerstoff bemessen werden. Mit zunehmender Menge des Härtemittels wächst die Härte des Metalls, ohne daß die Sprödigkeit in demselben Maße wächst. Bei einem Zusatz von 10% des Härtemittels z. B. wurde ein äußerst hartes Material erhalten, das nicht mehr verarbeitbar war und nur geringe Sprödigkeit besaß.

Kl. 53e. Nr. 199998 vom 16/8. 1907. [4/7. 1908].

Wilhelm Eichholz, Darmstadt, *Verfahren zum Konzentrieren und Trocknen von Flüssigkeiten aller Art, insbesondere von Milch, Blut, Blutserum und anderen Eiweißlösungen.* Das Verf. bezweckt die Konzentration und Trocknung der genannten Fll. durch feinste Verteilung derselben in einer geräumigen Vakuumkammer, und zwar geschieht dies nicht mehr dadurch, daß die zu zerstäubende Fl. erst in der Zerstäuberdüse mit Luft gemischt wird, sondern sie wird in einem besonderen Gefäß mit Preßluft gesättigt. Beim Einspritzen in die Vakuumkammer wird dann die Fl. durch die sich plötzlich ausdehnende, gel. Luft in allerfeinste Tröpfchen zerstäubt und in allerkürzester Zeit verdampft, ohne irgendwie verändert zu werden.

Kl. 78c. Nr. 200292 vom 22/5. 1906. [11/7. 1908].

Conrad Claeßen, Berlin, *Verfahren zur Wiedergewinnung der Nitriersäure bei der Herstellung von Schießbaumwolle und ähnlichen Stoffen.* Man hat bereits die

Digitized by Google

Nitriersäure dadurch aus dem Nitriergut zu verdrängen gesucht, daß man die Nitriersäure nach oder kurz vor vollendeter Nitrierung mit Schwefelsäure von geringerem D. als das der Nitriersäure überschichtete u. dann die Nitriersäure äußerst langsam unten aus dem Nitriergefäß ablaufen ließ, worauf man die Schwefelsäure durch W. verdrängte. Ein Vermischen der Nitriersäure mit verd. Schwefelsäure wird nun nach dem neuen Verf. dadurch vermieden, daß man nach erfolgtem Nitrieren und Abschleudern der S. Schwefelsäure in die laufende Trommel einer Zentrifuge beliebiger Konstruktion einspritzt. Die Entfernung der Verdrängungsschwefelsäure kann nun entweder in den üblichen Waschgefäßen oder durch Einspritzen von W. in das Innere der laufenden Zentrifuge geschehen.

Kl. 80b. Nr. 200639 vom 20/4. 1907. [20/7. 1908.]

Albert Helmbach, Saarbrücken, *Verfahren zur Darstellung feuerfester Körper aus geglühtem Quarz und Wasserglas.* Das Wesen des neuen Verf. besteht darin, daß bei Herst. *feuerfester Körper* aus geglühtem *Quarz* und *Wasserglas* durch einfaches Vermischen der genannten Stoffe, diese Körper vor der Benutzung oder dem Einbau nicht, wie bisher, gebrannt werden.

Kl. 89d. Nr. 199936 vom 7/5. 1907. [4/7. 1908].

Apollo Geiger, München, *Verfahren zur Verkochung von Lösungen auf Krystall unter Luftleere, insbesondere für die Zuckerfabrikation.* Um eine örtlich zu starke Verdunstung und dadurch bedingte B. von falschen Krystallen zu verhindern, wird bei den bekannten, bisher mit Dampf beheizten Vakuumapp. nunmehr eine *Flüssigkeit als Wärmeübertragungsmittel* benutzt. Als solche können *Wasser*, *Öl*, *Salzlösungen* oder die *Säfte aus der Verdampfstation* u. a. dienen. Hierdurch findet eine allmähliche Wasserentziehung gleichmäßig in der gesamten krystallisierenden M. statt; die dadurch bedingte langsame und gleichmäßige Auskrystallisation des Prod. in allen Teilen der M. ermöglicht, daß diese sich nur an die vorhandenen Krystalle anlagern kann. Bei Anwendung von Dampf wird hingegen infolge der latenten Wärme eine plötzliche Dampfentw., und zwar in den Teilen, die sich an den Heizkörpern befinden, eintreten, und damit ist eine örtliche, zu starke Überheitzung der Mutterlauge verbunden. Die Wärmeübertragungsflüssigkeit läßt man zweckmäßig zirkulieren, wobei sie in besonderen, gegebenenfalls unter Überdruck stehenden Gefäßen auf die gewünschte Temperatur wieder aufgewärmt wird.

Kl. 89k. Nr. 200145 vom 6/3. 1907. [9/7. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung löslicher Stärke mittels Säuren.* Das Verf. stellt eine l. *Stärke* von ausgezeichneter Klebekraft her, die als *Gummi arabicum- und Tragantersatz* als *Klebstoff*, zum *Verdicken von Farben*, für *Druckerei-* und *Appreturzwecke* Verwendung finden soll; dieselbe, vermutlich ein *Acetylderivat der Stärke*, löst sich vollständig in heißem W.; die erhaltene farblose, wasserklare Lsg. erstarrt auch bei längerem Stehen nicht, wodurch sich das neue Prod. vorteilhaft von den bekannten Präparaten unterscheidet. Erhalten wird dasselbe dadurch, daß man auf Mischungen von Stärke mit *Essigsäure* geringe Mengen *Mineralsäure*, wie z. B. *Salpetersäure*, *Salzsäure* oder *Schwefelsäure*, bei niedrigen Tempp. einwirken läßt, welche vermutlich als *Katalysator* wirkt.

Schluß der Redaktion: den 27. Juli 1908.

Digitized by Google

Klasse:

gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 15/10. 1907.

12p. St. 12423. α-Isatinanilid, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des — oder seiner Homologen mit schwefliger Säure. Dr. Carl Stephan, Hamburg, u. Dr. Arnold Rahtjen, Hamburg. 1/10. 1907.

16. P. 19471. Kunstdünger, Verfahren zur Erzeugung von — aus Kieselsäure und Tonerde enthaltenden natürlichen oder künstlichen Materialien. Ed. Pohl, Honnef a. Rh. 28/1. 1907.

18b. G. 25246. Konverter. Verfahren zur Regelung der Temperaturen und der Reaktionen im —. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen Akt.-Ges., Filiale München, Abt. B: Gasverflüssigung, München. 16/7. 1907.

21b. S. 22489. Vakuum, Elektrisch beheizte Vorrichtung zur Erzeugung eines hohen — mittels bei hoher Temperatur Gas absorbierender Stoffe. Frederick Soddy, Glasgow. 19/8. 1906.

Klasse:

22e. G. 25772. Indigo, Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des —; Zus. z. Pat. 193438. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 2/11. 1907.

30h. M. 33415. Teerprodukte, Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger — aus Getreidekörnern; Zus. z. Pat. 180113. Eduard Meyer, Friedrichswerth i. Th. 16/10. 1907.

30h. Sch. 29283. Chinaeisenwein, Verfahren zur Herstellung von —. Otto Schmatolla u. Hermann Stein, Berlin. 15/1. 1908.

78c. C. 15584. Sprengstoffe, Verfahren zur Herstellung von — unter Verwendung von gepulverten Metallen und einem sauerstoffreichen Stoffe. Gioanni Cornaro, Turin. 13/4. 1907.

78c. H. 39933. Sprengstoff, Verfahren zur Herstellung eines — aus chlorsaurem Kali oder anderen sauerstoffabgebenden Salzen und Stärke. Manuel Antonio Gomes Himalaya, Washington. 15/2. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Über Wärme und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

18 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

Die chemischen Kräfte.

23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.80.

Die Aggregatzustände des Wassers.

11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0.60.

Die chemische Schwingungshypothese und einige thermochemische Daten.

21 Seiten gr. 8. 1889. Preis ℳ 0.80.

Die chemische Schwingungshypothese und einige thermochemische Daten des Natriums.

16 Seiten gr. 8. 1889. Preis ℳ 0.60.

Die chemische Energie.

40 Seiten gr. 8. 1890. Preis ℳ 1 —.

Über die Energie und ihre Umwandlungen.

16 Seiten gr. 8. 1892. Preis ℳ 0.60.

Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente.

16 Seiten gr. 8. 1900. Preis ℳ 0.60.

Digitized by Google

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf

liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen**, infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1898.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Am Eingange des auf Bad Harzburg mündenden Radautales ist eine

industrielle Anlage

m. Wasserkraft u. eig. elektr. Zentrale bis 50 P.S. nutzbar, im Ganzen od. geteilt zu verpachten. Arealgrösse 4600 qm, Grundfl. d. Fabrik- u. Lagerräume 800 qm, ausserdem 3 Wohnh. u. reichl. Nebengeb. Geeignet für

Chemische Industrie

od. ähnliche, möglichst geräusch- u. geruchlose Anlage. Bad Harzburg ist nicht nur ein Kurort I. Ranges, sond. auch einer d. schönst. u. gesundesten Orte Norddeutschlands mit guten Bahnverbindungen und deshalb ein besonders angenehme Wohnstätte. Näheres durch den Besitzer [261]

Wilh. Bülte, Bad Harzburg, Radautal.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hasse, Berlin.

Digitized by Google

NAL LABORATORY,
OCT 7 1908

Nr. 7. S. 561—656.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 19. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **I. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Harpf (A.) u. Fleissner (H.), Trockenschrank. Wasserersetzungsapp. Füllung der zur Kohlensäurebest. dienenden Kalipipette 561.

Fribourg (Ch.) u. Moura, Laboratoriumsheizapparate 561.

Rebenstorff (H.), Messen des Druckes der Wasserleitung etc. 561.

Schuyten (M. C.), H_2S-, CO_2- und H-Entwicklungsapp. 562.

Féry (Ch.), Photometer 562.

Krüß (H.), Photometer 562.

Hahn (K.), Uviollampe 562.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomson (J. J.), Materie und Äther 563.

Baur (E.), Ableitung der stöchiometrischen Gesetze 563.

Kernot (G.), D'Agostino (E.) u. Pellegrino (M.), Löslichkeitsbeeinflussungen 563.

Vorländer (D.) u. Kasten (W.), Durchsichtig klare, krystallinische Fll. 564.

Gouy, Elektrocapillare Messungen nach der Methode der großen Tropfen 566.

Kinsky (J.), Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen 566.

Guye (C. E.) und Bron (A.), Beständigkeit des Wechselstrombogens 566.

Halla (F.), Thermodynam. Berechnung elektromotorischer Kräfte 566.

Holmberg (B.), Amphotere Elektrolyte 567.

Becquerel (J.), Positive elektrische Ladungen und die Existenz positiver Elektronen 567.

Trautz (M.), Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme 567.

Hemsalech (G. A.) u. de Watteville (C.), Funkenlinien in Flammen von verschiedenen Tempp. 568.

v. Baeyer (O.) u. Gehrcke (E.), Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern 568.

Schön (F.), Anomale Dispersion der Metalldämpfe 568.

Trevor (J. E.), Erster Hauptsatz der Thermodynamik 568.

Digitized by Google

Fassbender (H.), Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische 568.

Anorganische Chemie.

Ladenburg (A.), Ozon 569.
Dony (O. u. A.), Photograph. Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds u. seine vermeintliche Radioaktivität 569.
de Gramont (A.), Letzte Strahlen der Metalloide Te, P etc. 570.
Elliott (P. H.) und McIntosh (D.), Verdampfungswärme der fl. Halogenwasserstoffe und von H_2S 570.
McIntosh (D.), Bildungswärme von vierwert. O-Verbb. 571.
Hochheim (E.), DE. von Helium 571.
Ruff (O.), Sträuber (K.) und Graf (H.), Verbb. des Arsenpentafluorids u. Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid 571.
Jones (F.), Einw. von Se u. Te auf Arsen- und Antimonwasserstoff 572.
Meisenbach (C. F. O.), Roter Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums 573.
Recoura (A.), Kolloidales Bariumsulfat 573.
Auer v. Welsbach (C.), Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente 573.
Pfeiffer (P.), Vorster (W.) u. Stern (R.), Mehrkernige Chromsalze 574.
Pfeiffer (P.), Gassmann (Th.) u. Pietsch (H.), Gemischte Luteosalze 575.
Pfeiffer (P.), Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen 576.
Jablczyński (K.), Zers. des Chromchlorürs am Platinblech 576.
Wolff (J.), Künstliche Peroxydiastasen 577.
Wolff (J.) und de Stoeklin (E.), Wrkg. von Eisenverbb. und Peroxydasen in der Katalyse der Jodwasserstoffsäureoxydation durch H_2O_2 578.
Pascal (P.), Magnetische u. chemische Eigenschaften der komplexen Eisensalze 578.
Cambi (L.), Ferrinitrososulfüre 578.
Pissarshewski (L.), Verschiedene Modifikationen des gewöhnlichen grauen Ag 579.
Rennie (E. H.), Higgin (A. J.) u. Cooke (W. T.), Rk. zwischen Cu u. HNO_3 in Ggw. von Metallnitraten 579.
Bell (J. M.) und Taber (W. C.), Dreikomponentensystem CuO, SO_3, H_2O bei 25° 579.
Avery (D.), Reduktion von Goldchlorid durch Kohle 580.

Organische Chemie.

Krassuski (K.), Anlagerung von Ammoniak an die organ. Oxyde von unsymmetr. Struktur 580.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Einw. der Metalloxyde auf die primären Alkohole 580.
Orlow (E.), Katalytische Oxydation des Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohols und der Amylalkohole 581.
Zeltner (I.), Synthesen mittels metallorganischer Verbb. 582.
Van Rossem (C.), System: Chloral u. Wasser 582.
Ter Gazarian (G.), Orthobare Dichten homologer Fll. 582.
Tannhäuser (E.), Monomethylester der d-Weinsäure 582.
Kudielka (H.), α-Amino-n-capronsäure 582.
Brasch (W.) und Friedmann (E.), Isoleucin 583.
Tanatar (S.), Doppelverbb. von H_2O_2 mit organ. Substanzen 583.
Guillemard (H.), Tautomerie der Cyanderivate 583.
Körner (G.) und Belasio, Jodierung des m-Nitroanilins mittels Kaliumjodid u. -jodat 585.
Angeli (A.) u. Marchetti (G.), Zers. einiger Silbersalze 587.
Brunner (H.) und Vuilleumier (V.), p-Aminophenolsulfosäure 587. — B. von Phenylisocyanat durch Einw. von Pyrogallol auf Nitrobenzol in alkal. Lsg. 588. — Einw. von Wasserstoffpersulfid auf organ. Verbb. 588.
Lemoult (P.), Verbrennungs- und Bildungswärmen der Azoverbb. 588.
Lunjak (A.), Kondensationsprodd. von Aldehyden der Fettreihe mit Phenol 589.
Fichter (F.), Weiss (E.), Jetzer (M.), Kappeler (H.) und Glaser (H.), Synthetische p-dialkylierte Dioxychinone 589.
v. Meyer (E.), Schumacher (W.), Lehmann (H.), Kleinstück (M.), Henning (W.) und Irmscher (C.), Dimolekulare Nitrile 591.
Béhal (A.) u. Tiffeneau (M.), Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette. Kresotinsäurereihe; Thymol 594. — Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette. Vanillin-, Veratrum- und Piperonylsäurereihe 595.
Toborffy (Z.), Krystallographie der Fulgide 596.
Nametkin (S.), Einw. von HNO_3 auf gesättigte KW-stoffe 597.
Schindelmeiser (J.), Sesquiterpen aus dem Oleum Cadinum 598.
Godden (W.), Kondensationsprodd. der Aminopinendicarbonsäure 598.
Ullmann (F.) u. Gschwind (M.), Stilbenreihe 598.
Rotarski (Th.), Flüssige Krystalle 599.
Perrier u. Caille, Derivate des Phenyl-β-naphthylketons 600.
Scholl (R.), Holdermann (K.), Bohn (R.) u. Kuns (M.), Reduktionsprodd. des Flavanthrens; Farbe und Konstitution 600.
Oechsner de Coninck (W.), Einw. von S auf Acetylengas 605.
Angeli (A.) u. Morelli (E.), Indole 605.
Windaus (A.) u. Vogt (W.), α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure 606.
Perkin jun. (W. H.), Robinson (R.) und Turner (M. R.), Mit Brasilein und Hämatein verwandte Pyranolsalze 606.
Engels (P.), Perkin jun. (W. H.) und Robinson (R.), Brasilin, Hämatoxylin und Derivate 609.

Digitized by Google

Schall (C.), Organische und geschmolzene Salze 613.
Padoa (M.) und Scagliarini (G.), Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf stickstoffhaltige Verbb. 614.
Herlitzka (A.), Calorimetrische Unterss. über die Eiweißfällung 614.
Lumière (A. L.) u. Seyewetz (A.), Fällung und Unlöslichmachung der Gelatine 614.
Étard (A.) u. Vila (A.), Protoplasmahydrolyse 615.

Physiologische Chemie.

Bach (A.) und Tscherniačk (J.), Reinigung der Peroxydase 615.
Grüß (J.), Enzymwirkungen 616.
Perrot (E.) und Tassilly (E.), Chemische Unters. der Hirse 616.
Hollrung (M.), Ursache der Chlorose 616.
Maige (A.) und Nicolas (G.), Einfluß der Konzentration von Zuckerlsgg. auf die Respiration 616.
Mameli (E.) u. Pollacci (G.), Chlorophyllphotosynthese 617.
André (G.), Entwicklung der Knollen und Wurzeln 617.
David (O.), Farbstoff und Eisengehalt des Blutes 617.
Hohlweg (H.) u. Meyer (H.), Reststickstoff des Blutes 618.
Freund (E.), Albumosengehalt des Blutes 618.
Slavu (G.), Einfluß des Amylnitrits auf die roten Blutkörperchen 618.
Pick (E. P.) u. Pribram (E.), Ätherempfindliche und -lösliche Substanzen des Blutserums 618.
Meyer (K.), Saponinhämolyse 618.
v. Liebermann (L.), Können Antigene Amboceptoren binden 619.
Bang (I.), Cobragift und Hämolyse 619.
Hamburger (H. J.), Permeabilität von Membranen in zwei entgegengesetzten Richtungen 619.
Patein (G.), Einfluß der Rk. des Blutplasmas auf die Fibrinbildung 619.
Joseph (D. R.) und Meltzer (S. J.), Vergleichung der Giftigkeit der Chloride des Mg, Ca, K und Na 620.
Auer (J.) und Meltzer (S. J.), Einfluß des Ca auf die Pupille 620.
Loew (O.), Physiologische Wirkung des Dicyandiamids 620.
Friedmann (E.), B. von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure bei der Leberdurchblutung 620. — Verhalten der α,β-ungesättigten SS. bei der Leberdurchblutung 621.
Dakin (H. D.), Abbau der Carbonsäuren im Tierkörper 621.
Knoop (F.), Oxydation von Fettsäuren 622.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Poh (C.), Graphische Registrierung einiger Gärungsvorgänge 622.
Philoche (Ch.), Amylase und Maltase 622.
Mendel (J.), Wirkung des Zinkions auf die Nährböden der Bakterien 623.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Mezger (O.) und Fuchs (K.), Bleihaltige Kinderspielwaren 623.
Buglia (G.), Homogenisierte Milch 623.
Konradi (E.), Scharfes Abrahmen und Ausbuttern 624.
Siegfeld (M.), Scharfes Abrahmen und Ausbuttern 624.
Daniel (W. R.) und Mc Crae (J.), Mafurafett und Mafuraöl 624.
Trübsbach (P.), Kognak 625.
Tóth (J.), Kartoffelgehalt des Brotes 625.
Fleury, Mit Wickensamen verfälschter Pfeffer 625.
Matthes (H.) u. Streitberger (F.), Wacholdermus 625.

Medizinische Chemie.

Javal (A.), Molare Konzentration der Fll. des Organismus im pathologischen Zustand 626.
Vahlen (E.), Pankreas und intermediärer Stoffwechsel 626.
Mennechet (L. A.), Pseudoalbumin 626.
Bauer (J.), Bei der Wassermannschen Luesreaktion wirksame Körper u. hämolytische Eigenschaften der Organextrakte 626.
Gâscard (A.) und Bance (E.), Vergiftung durch Sublimat 626.

Pharmazeutische Chemie.

Eschbaum (F.), Verfahren, allen Fll. das gleiche Topfengewicht zu geben 627.
Kroeber (L.), Ampullen 627.
Zernik (F.) u. Kuhn (O.), Leciferrin 627.
Gilg (E.), Offizinelle Strophantusart 627.
Wb., Jodvasogen 628.

Agrikulturchemie.

Sorauer (P.), Anatomische Analyse rauchbeschädigter Pflanzen 628.
Swain (R. E.) u. Harkins (W. D.), Arsen in der dem Schmelzhüttenrauch ausgesetzten Vegetation 628. — Chronische Arsenvergiftung pflanzenfressender Tiere durch Schmelzhüttenrauch 629.
Dafert (F. W.), Chilenische Caliches 630.
Ohlmer (W.), Einfluß der Düngung und der Bodenfeuchtigkeit auf Ähre und Kolbenform 631.
v. Seelhorst, Wasserverbrauch von Rüben etc. auf Lehmboden 631. — Wasserverbrauch von Lupinen etc. auf Sandboden 631. — Wasserabgabe von gelagerter Erde 632.
Stutzer (A.), Düngungsverss. mit Stickstoffkalk für Kartoffeln 632.
Müller (M.), Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbb. 632.
Schmidt (F.), V. von Ricinus in Erdnußpreßrückständen 632.

Mineralogische und geologische Chemie.

Andrejew (I.), Wachstums- u. Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle 633.

Digitized by Google

Prescott (B.), Ilvait von Shasta Co. 633.
Daly (R. A.), Glutige Intrusion 634.
Barbier (Ph.), Orthoklase und Mikrokline 634.
Rakusin (M.), Ramaninsche Naphtha 634.
Garrigou (F.), Photographische Demonstration der Radioaktivität der Quellen von d'Ax 634.

Analytische Chemie.

Sliwka, Dampfmesser 634.
Keane (Ch. A.) u. Burrows (H.), Autolysator zur Best. von CO_2 635.
Strache (H.), Versuchsresultate mit dem Autolysator 635.
Zehenter (J.), Elementaranalyse 635.
Pfeifer (J.), Technische Gasanalyse 636.
Tian (A.), Vergleich von Soda- und Oxalsäurelösungen miteinander 636.
von Lorenz (H.), Phosphorsäurebest. 636.
Nieuwland (C. H.), Nachweis von Arsenspuren 636.
Heath (F. H.), Jodometr. Best. von As u. Sb in Ggw. von Cu 636.
Ephraim (F.), Rk. der Thallosalze 637.
Pozzi-Escot (M. E.), Best. des Co u. Ni 637.
Elborne (W.) und Warren (C. M.), Best. von Pb in Legierungen 637.
Bollenbach (H.), Best. der Tonsubstanz 638.
Colman (H. G.), Handelsanalyse von Ferrocyaniden 638.
Watt (H. E.), Best. des Orcins in Orchella-Flechten 639.
Pawlewski (B.), Rk. der Anthranilsäure 639.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) und Briggs (J. F.), Chloraminrk. der Proteine 639.
Bang (I.), Zuckerbest. 640.
Fachinato (A.), Best. des Säuregehalts in Mehlen etc. 641.
Doherty (W. M.), Milchprüfung 641.
Guérin (G.), Pettenkofersche Rk. 641.
Parker (J. G.) und Hough (A. T.), Konservierende Einw. von Borsäure-Phenol auf chromiertes Hautpulver 641.
Kissling (R.), Wertbest. der Benzine 642.
Guillemard (A.), Trennung des Bac. typhosus von Bact. coli 642.
Greshoff (M.), Best. von Baumwolle neben Kapok 642.
Johannsen (O.), Wasseraufnahmevermögen von Koks 642.
Mayer (M.) und Hempel (H.), Analyse von Gaswässern 643.
Fraenkel (A.), Best. von P, S und Si im Acetylen 643.

Technische Chemie.

Klein (J.), Rollenseparator 644.
Jouve (A.), Anwendungen elektrometallurgischer Legierungen 644.
Bartow (E.), Städtische Wasserversorgung 644.
Pennink (J. M. K.), Sandfiltration 645.
Wöhler (L.), Plüddemann (W.) u. Wöhler (P.), Schwefelsäurekontaktprozeß 645.
Wöhler (L.) und Becker (W.), Guignetsches Grün 646.
Weisberg (J.), Wahre und scheinbare Reinheit 647.
Naudet (L.), Diffusion 647.
Gonnermann (M.), Brenzcatechin bei der Dunkelfärbung der Rübensäfte 647.
Dutilloy (R.), Hydrosulfite in der Zuckerraffinerie 647.
Duchemin (R.) und Mauger (J.), Angreifbarkeit von App., welche mit denaturiertem Alkohol betrieben werden 647.
Brand (J.), Schutzwirkung des Bierflaschenglases 647.
Bleisch (C.), Spitzmals 647.
Mestrezat (W.), Äpfelsäure in der Weinbereitung 648.
Pozzi-Escot (M. E.), Nutzbarmachung der Heferückstände etc. 648.
de Vries (H. J. F.), Jodzahl und Refraktion von Lein- und Rüböl 648.
Richardson (W. D.), Transparentseife 648.
Werner (A.), Theorie der Beizenfarbstoffe 649.
v. Kapff, Schädigung der Wolle durch Färben 649.
Theis (F. C.), Indigo auf Wolle 649.
Erban (F.), Küpenfarbstoffe 650.
Morpurgo (G.), Ersatzmittel des elastischen Gummis etc. 650.
Hooper (D.), Indischer Hanf 650.
Fritzsche (C.), Papiere 650.
Raupp (H.), Liquitkohle und Verwendung zur Gaserzeugung 650.
Terneden (L. J.), Künstliche und natürliche Gasreinigungsmassen 651.
Becker (J.), Raseneisenerz und Luxmasse 651
Stiasny (E.), Naphtholgerbung 651.
Warschauer (F.), Treibmittel des Automobils 651.

Patente.

Haase (M.), Patrone für Persäuresalze etc. 652*.
Lentz (E. A.), Offener Rückflußkühler 652*.
Heyl (O. M. C.), Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von fl. CO_2 653*.
Wrightson (N.), Behälter zur Aufnahme von kohlensäurehaltigen Fll. etc. 653*.
Hubert (C.), Aufbewahrung explodierbarer Gase 653*.
Niedenführ (O.) geb. Chotko, Bleikammerverfahren 654*.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Stickstoffoxyde aus Luft 654*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Sulfosäureester der Cellulose 655*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Benzanthronderivate 655*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, 3-Oxy(1)thionaphthen 656*.
Coulin (P.), Kondensationsprodd. der Citralhydratreihe 656*.
Freund (M. M.), Reine Lagg. der wirksamen Substanz der Nebenniere 656*.
Côte (E F.) u. Pierron (P. R.), Zu Barren direkt vergießbares Zink 656*.

Digitized by Google

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 655.
André, G. 617.
Andrejew, I. 633.
Angeli, A. 587. 605.
Auer, J. 620.
Auer v. Welsbach, C. 573.
Avery, D. 580.

Bach, A. 615.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 655.
v. Baeyer, O. 568.
Bance, E. 626.
Bang, I. 619. 640.
Barbier, Ph. 634.
Bartow, E. 644.
Bauer, J. 626.
Baur, E. 563.
Becker, J. 651.
Becker, W. 646.
Becquerel, J. 567.
Béhal, A. 594. 595.
Belasio 585.
Bell, J. M. 579.
Bevan, E. J. 639.
Bleisch, C. 647.
Bohn, R. 605.
Bollenbach, H. 638.
Brand, J. 647.
Brasch, W. 583.
Briggs, J. F. 639.
Bron, A. 566.
Brunner, H. 587. 588.
Buglia, G. 623.
Burrows, H. 635.

Caille 600.
Cambi, L. 578.
Colman, H. G. 638.
Cooke, W. T. 579.
Côte, E. F. 656.
Coulin, P. 656.
Cross, C. F. 639.

Dafert, F. W. 680.
D'Agostino, E. 563.
Dakin, H. D. 621.
Daly, R. A. 634.
Daniel, W. R. 624.
David, O. 617.
Doherty, W. M. 641.
Dony, A. 569.
Dony, O. 569.
Duchemin, R. 647.
Dutilloy, R. 647.

Elborne, W. 637.
Elliott, P. H. 570.
Engels, P. 609.
Ephraim, F. 637.
Erban, F. 650.
Eschbaum, F. 627.
Étard, A. 615.
Fachinato, A. 641.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 656.
Fassbender, H. 568.
Féry, Ch. 562.
Fichter, F. 589.
Fleissner, H. 561.
Fleury 625.
Foà, C. 622.
Fraenkel, A. 643.
Freund, E. 618.
Freund, M. M. 656.
Fribourg, Ch. 561.
Friedmann, E. 583. 620. 621.
Fritzsche, C. 650.
Fuchs, K. 623.
Garrigou, F. 634.
Gascard, A. 626.
Gassmann, Th. 576.
Gehroke, E. 568.
Gilg, E. 627.
Glaser, H. 590.
Godden, W. 598.
Gonnermann, M. 647.
Gouy 566.
Graf, H. 571.
de Gramont, A. 570.
Greshoff, M. 642.
Grüß, J. 616.
Gschwind, M. 598.
Guérin, G. 641.
Guillemard, A. 642.
Guillemard, H. 583.
Guye, C. E. 566.

Hasse, M. 652.
Hahn, K. 562.
Halla, F. 566.
Hamburger, H. J. 619.
Harkins, W. D. 628. 629.
Harpf, A. 561.
Heath, F. H. 636.
Hempel, H. 643.
Hemsalech, G. A. 568.
Henning, W. 593.
Herlitzka, A. 614.
Heyl, O. M. C. 653.
Higgin, A. J. 579.
Hochheim, E. 571.
Hohlweg, H. 618.
Holdermann, K. 603.
Hollrung, M. 616.
Holmberg, B. 567.
Hooper, D. 650.
Hough, A. T. 641.
Hubert, C. 653.

Irmscher, C. 594.

Jablczyński, K. 576.
Javal, A. 626.
Jetser, M. 590.
Johannsen, O. 642.
Jones, F. 572.
Joseph, D. R. 620.
Jouve, A. 644.

v. Kapff 649.
Kappeler, H. 590.
Kasten, W. 564.
Keane, Ch. A. 635.
Kernot, G. 563.
Kinsky, J. 566.
Kissling, R. 642.
Klein, J. 644.
Kleinstück, M. 593.
Knoop, F. 622.
Körner, G. 585.
Konradi, E. 624.
Krassuski, K. 580.
Kroeber, L. 627.
Krüß, H. 562.
Kudielka, H. 582.
Kuhn, O. 627.
Kunz, M. 605.

Ladenburg, A. 569.
Lehmann, H. 592.
Lemoult, P. 588.
Lentz, E. A. 652.
v. Liebermann, L. 619.
Loew, O. 620.
von Lorenz, N. 636.
Lumière, A. L. 614.
Lunjak, A. 589.

Mc Crae, J. 624.
Mc Intosh, D. 570. 571.
Maige, A. 616.
Mailhe, A. 580.
Mameli, E. 617.
Marchetti, G. 587.
Matthes, H. 625.
Mauger, J. 647.
Mayer, M. 643.
Meisenbach, C. F. O. 573.
Meltzer, S. J. 620.
Mendel, J. 623.
Mennechet, L. A. 626.
Mestrezat, W. 648.
v. Meyer, E. 591.
Meyer, H. 618.
Meyer, K. 618.
Mezger, O. 623.
Morelli, E. 605.
Morpurgo, G. 650.
Moura 561.
Müller, M. 632.

Nametkin, S. 597.
Naudet, L. 647.
Nicolas, G. 616.
Niedenführ, O. geb. Chotko 654.
Nieuwland, C. H. 636.

Oechsner de Coninck, W. 605.
Ohlmer, W. 631.
Orlow, E. 581.

Padoa, M. 614.
Parker, J. G. 641.
Pascal, P. 578.
Patein, G. 619.
Pawlewski, B. 639.
Pellegrino, M. 563.
Pennink, J. M. K. 645.
Perkin jun. W. H. 606. 609.
Perrier 600.
Perrot, E. 616.
Pfeifer, J. 636.
Pfeiffer, P. 574. 575. 576.
Philoche, Ch. 622.
Pick, E. P. 618.
Pierron, P. R. 656.
Pietsch, H. 576.
Plasarshewski, L. 579.
Plüddemann, W. 645.
Pollacci, G. 617.
Possi-Escot, M. E. 637. 648.
Prescott, B. 633.
Pribram, E. 618.
Rakusin, M. 634.
Raupp, H. 650.
Rebenstorff, H. 561.
Recoura, A. 573.
Rennie, E. H. 579.
Richardson, W. D. 648.
Robinson, R. 606. 609.
Rotarski, Th. 599.
Ruff, O. 571.

Sabatier, P. 580.
Scagliarini, G. 614.
Schall, C. 613.
Schindelmeiser, J. 598.
Schmidt, F. 632.
Schön, F. 568.
Scholl, R. 600. 603.
Schumacher, W. 591. 594.
Schuyten, M. C. 562.
v. Seelhorst 631. 632.
Seyewetz, A. 614.
Siegfeld, M. 624.
Slavu, G. 618.
Sliwka 634.
Sorauer, P. 628.
Stern, R. 575.
Stiasny, E. 651.
de Stoeklin, E. 578.
Strache, H. 635.
Sträuber, K. 571.
Streitberger, F. 625.
Stutzer, A. 632.
Swain, R. E. 628. 629.

Taber, W. C. 579.
Tanatar, S. 583.
Tannhäuser, E. 582.
Tassilly, E. 616.
Ter Gasarian, G. 582.
Terneden, L. J. 651.
Theis, F. C. 649.

Digitized by Google

Thomson, J. J. 563.
Tian, A. 636.
Tiffeneau, M. 594. 595.
Toborffy, Z. 596.
Tóth, J. 625.
Trauts, M. 567.
Trevor, J. E. 568.
Trübsbach, P. 625.
Tscherniaćk, J. 615.
Turner, M. R. 608.
Ullmann, F. 598.
Vahlen, E. 626.
Van Rossem, C. 582.
Vila, A. 615.
Vogt, W. 606.
Vorländer, D. 564.
Vorster, W. 575.
de Vries, H. J. F. 648.
Vuilleumier, V. 587. 588.
Warren, C. M. 637.
Warschauer, F. 651.
Watt, H. E. 639.
de Watteville, C. 568.
Wb. 628.
Weisberg, J. 647.
Weiss, E. 590.
Werner, A. 649.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke 654.
Windaus, A. 606.
Wöhler, L. 645. 646.
Wöhler, P. 645.
Wolff, J. 577. 578.
Wrightson, N. 653.
Zehenter, J. 635.
Zeltner, I. 582.
Zernik, F. 627.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

6. August 1908.

6 b. P. 19242. **Destillations- und Rektifikationsprozess**, Verfahren zur Gewinnung reiner Endprodukte bei dem —. Franz Pampe, Halle a. S. 1/12. 1906.

12i. G. 24944. **Silicide**, Verfahren zur Herstellung von — des Calciums, Bariums und Strontiums im elektrischen Ofen. Fa. Th. Goldschmidt, Essen a. d. Ruhr. 18/5. 1907.

12k. K. 36410. **Stickstoff**, Verfahren zur Bindung von atmosphärischem —; Zus. z. Anm. K. 33962. Dr. Karl Kaiser, Wilmersdorf. 21/12. 1907.

12l. R. 25532. **Kalisulfidlaugen**, Verfahren zur Zersetzung von — mit Kohlensäure. Julius Alois Reich, Wien. 7/8. 1907.

12p. B. 48278. **Leukofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — der Indigoklasse. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/11. 1907.

12q. F. 23917. **p-Aryiglycinarsinsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/7. 1907.

21f. K. 36920 u. K. 37018. **Metallglühfäden für elektrische Glühlampen**. Dr. Hans Kužel, Baden b. Wien. 22/2. 1908. 5/3. 1908.

22a. B. 49111. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/3. 1908.

22h. B. 48119. **Schellackersatz**, Verfahren zur Herstellung eines —; Zus. z. Anm. B. 48044. Dr. Johann Joseph Bischoff, Kiel. 19/5. 1906.

30h. K. 35171. **Digitalisblätter**, Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, die therapeutisch wichtigen Bestandteile der Droge in ihren ursprünglichen Mengenverhältnissen enthaltenden, von unwirksamen und schädlichen Stoffen befreiten Präparates aus —. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 10/7. 1907.

40a. I. 9634. **Kupfer**, Verfahren zur Gewinnung von reinem — aus Kupferlösungen; Zus. z. Pat. 189974. Lucien Jumau, Paris. 8/1. 1907.

40b. K. 33610. **Legierungen**, Verfahren zur Herstellung von — mit genau zu bestimmender Zusammensetzung und von Gegenständen aller Art aus denselben. Dr. Hans Kužel, Baden b. Wien. 7/1. 1907.

48b. M. 31260. **Metallverbindungen**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. John Ferreol Monnot, New York. 20/12. 1906.

85c. S. 23874. **Abwässer**, Vorrichtung zur Absonderung von Schwebestoffen aus Flüssigkeiten, insbesondere aus —. Oskar Saenger, Warschau. 21/12. 1906.

Klasse:

89c. C. 16290. **Diffusion**, Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallwässer der —; Zus. z. Pat. 194047. Dr. Hermann Claassen, Dormagen 14/12. 1907.

10. August 1908.

8m. C. 16194. **Farbstoffe**, Verfahren zur Erzeugung von — auf der Faser mittels der 2-Naphthol-1-sulfosäure. The Calico Printers Association Limited u. Dr. Emile August Fourneaux, Manchester, Engl. 7/11. 1907.

8m. C. 16341. **Farbstoffe**, Verfahren zur Erzeugung von — auf der Faser mittels Nitrosamine. The Calico Printers Association Limited u. Dr. Emile August Fourneaux, Manchester, Engl. 6/1. 1908.

12l. B. 48980. **Sauerstoffreiche Gasgemische**, Verfahren und Einrichtungen zur Gewinnung — aus Luft. Oskar Heinrich Ulrich Brünler, Brüssel. 25/1. 1908.

12i. C. 15625. **Salpetersäure**, Verfahren zur Herstellung von — aus Ammoniak nach dem Kontaktverfahren. Dr. Adolf Frank, Charlottenburg, u. Dr. Nikodem Caro, Berlin. 1/5. 1907.

12m. T. 12611. **Bariumnitrat und Strontiumnitrat**, Verfahren zur Herstellung von —. Traine & Hellmers, Cöln. 6/12. 1907.

12o. H. 38192. **Jodhaltige Produkte**, Verfahren zur Herstellung — aus Aldehyden und Ketonen. Dr. S. Hertkorn, Berlin. 29/6. 1906.

17b. S. 24603. **Vereisung von Flüssigkeiten**. Verfahren und Vorrichtung zur — mittels ausströmender Kohlensäure. Friedrich Rudolph Seyfarth, Breslau. 11/5. 1907.

21b. I. 10074. **Bleisuperoxyd-Zinksammler**, Verfahren zum Betriebe von —. Harry Scott Johnston Bordeaux, u. Jaques Camille Depret, Paris. 12/7. 1907.

21f. S. 25741. **Glühfäden**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrisches Licht aus pulverförmigem Wolframmetall; Zus. z. Anm. S. 22472. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 11/12. 1907.

21f. R. 25865. **Glühlampe**, Verfahren zur Herstellung einer metallischen Verbindung zwischen den Fäden einer — und den Zuleitungs- bezw. Verteilungsdrähten durch Entzünden eines Reaktionsgemisches. Dr. Arnold Rahtjen, Hamburg. 13/3. 1908.

21g. R. 24123. **Selenzelle** mit unterhalb der einheitlich in sich geschlossenen Selenschicht liegenden Leitern. Paul Ribbe, Wilmersdorf. 1/3. 1907.

22a. C. 16210. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von grünen — oder deren Färbungen. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 11/11. 1907.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 7. 19. August.

Apparate.

August Harpf und **Hans Fleissner**, *Einige Laboratoriumsapparate.* Ein *Trockenschrank* einfachster und billigster Art für Kieselsäureabscheidungen etc. besteht aus zwei aufeinanderliegenden Gefäßen (Mehlscherben) aus feuerfestem Ton mit Handhaben. Im unteren, der auf einem Dreifuß steht u. zum Aufnehmen der Schale dient, liegen zwei Asbestplatten auf etwa 1 cm hohen Tonstücken; die Schale wird noch auf einen oben u. unten ausgezackten, etwa $2^1/_2$ cm hohen Tonring gestellt. Um Luftzirkulation hervorzurufen und den entwickelten Dämpfen Abzug zu gewähren, sind in die beiden Gefäße Öffnungen gebohrt, welche nach Bedarf mit Tonstücken geschlossen werden können. Ein im Deckel eingesenktes Thermometer zeigt bei geeigneter Einsenkung eine um 3—5° niedrigere Temp. an als die, welche der Schale selbst zukommt, u. ein Überhitzen des Schaleninhalts ist ausgeschlossen. — Bei einem *Hofmannschen Wasserzersetzungsapp.* sind, um das Abbrechen der eingeschmolzenen Platinösen zu vermeiden, zwei nach aufwärts gebogene Glasröhren um die beiden herausragenden Platinstifte angeschmolzen; diese sind zur Leitung mit Hg gefüllt. — Zur Füllung der zur *Kohlensäurebest.* dienenden *Kalipipette* nach HEMPEL benutzen die Vff. Nickeldrahtnetze statt der rostenden Eisendrahtnetze. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 293—94. 15/6. Chem. Lab. der montan. Hochschule Przibram.) BLOCH.

Ch. Fribourg und **Moura**, *Studie über verschiedene elektrische Laboratoriumsheizapparate, konstruiert in der Raffinerie El Hawamdieh (Ägypten).* Beschreibung eines elektrisch geheizten *Trockenschrankes* und eines *Wasserbades*, welche von GALLOIS, Paris, 37, rue de Dunkerque, ausgeführt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 967—79. Mai. [1/7. 1907.*].) MEISENHEIMER.

H. Rebenstorff, *Einige auch in der Praxis verwendbare Neuerungen.* Zum *Messen des Druckes der Wasserleitung* empfiehlt Vf. ein Druckrohr (TORRICELLIsches Rohr) von 100 ccm Inhalt mit Volumenteilung, an welches ein paar Wülste angeschlossen sind. Zum Gebrauch läßt man den Druckschlauch der Leitung voll W. laufen, stellt den Hahn ab, schiebt, das offene Ende des Rohres in den Schlauch hinein und schnürt denselben über den Wülsten ab. Nach senkrechtem Einstellen des Rohres wird der Hahn geöffnet und die Luft im Druckrohr auf ein geringeres Volumen zusammengepreßt, woraus mittels des MARIOTTEschen Gesetzes sofort der jeweilige Wasserdruck ablesbar ist. — *Röhren zum schnellen Entleeren enghalsiger Flaschen* sind winklig gebogen. Am Ende des längeren Schenkels ist ein kurzes, fingerhutförmiges, ringsherum abstehendes Näpfchen aufgesetzt und an 2 Punkten festgeschmolzen. Wenn man den langen Schenkel nach Zuhalten der Öffnung des kurzen in die wenig geneigte Flasche senkt und die äußere Öffnung freigibt, wird das langsame, polternde Ausfließen in einen ruhigen Erguß eines breiten Strahles verwandelt. — Der *Saugheber mit bleibender Füllung* ähnelt dem früher (Ztschr. f.

Digitized by Google

physik.-chem. Unterr. **20**. 242; C. **1907**. II. 1201) veröffentlichten gefüllt bleibenden Heber. Die Apparate werden von der Firma GUSTAV MÜLLER-Ilmenau ausgeführt. (Chem.-Ztg. **32**. 635. 1/7. Dresden.) BRAHM.

M. C. Schuyten, *Über Schwefelwasserstoff-, Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklungsapparate.* Eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen App. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 233—36. 15/5. 257—60. 1/6. 281—89. 15/6. Antwerpen.) BLOCH.

Ch. Féry, *Photometer mit direkter Ablesung.* Man hat sich lange vergeblich bemüht, photometrische Messungen ohne Hilfe des Auges auszuführen, doch war es bisher nie gelungen, einen App. zu finden, dessen Empfindlichkeit für verschiedene Wellenlängen gleich der der Netzhaut wäre. Man müßte das zu messende Licht durch ein Filter schicken, das von jeder Strahlenart nur einen der Wrkg. auf das Auge proportionalen Teil hindurchläßt, welches also im Ultrarot u. Ultraviolett alles u. bei der Wellenlänge 0,54 nichts absorbiert. Diese Bedingung wird von Lsgg. von Kupferacetat ausgezeichnet erfüllt. Bei geeignet gewählter Konzentration erscheint das Energiemaximum nur um etwa 0,1—0,4% verschoben. Zur Messung der hindurchgehenden Strahlung empfiehlt der Vf. das Radiomikrometer von BOYS, das aus einem zwischen einem Magneten schwingenden Rahmen aus Kupferkonstanten besteht. (Le Radium **5**. 144—45. Mai. [1/5.*] Ecole de Chimie et de Physique. Paris.) SACKUR.

Hugo Krüß, *Integrierendes Photometer.* Die bisherigen Konstruktionen (Kugelphotometer und Spiegelkranzphotometer) werden besprochen. Der Vf. hat einen neuen App. konstruiert, den er abbildet. Die Spiegel des (horizontalen oder vertikalen) Spiegelhalbkreises werfen das Licht der im Mittelpunkt des Kreises befindlichen Lichtquelle nicht direkt auf den Photometerschirm, sondern auf eine Anzahl von Objektiven, die sich im gleichen Winkelabstand befinden wie die Spiegel. Die sämtlichen Objektive vereinigen die Lichtbilder auf der Mattscheibe. Vor jedem Objektiv befindet sich eine passend ausgeschnittene Blende, die geschlossen werden kann. Setzt man vor die Objektive noch ein System von Beleuchtungslinsen, so kann man statt der Milchglasscheibe einen Photometerschirm oder das WEBERsche Photometer mit seiner Milchglasscheibe einsetzen. Die Konstante des App., die durch den Winkelabstand der einzelnen Spiegel, sowie die Lichtverluste bestimmt ist, muß durch Benutzung einer Lichtquelle bestimmt werden, deren mittlere sphärische Helligkeit bereits bekannt ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 597—600. 4/7. Hamburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Konrad Hahn, *Über die Uviollampe.* Angaben über die Verwendung von Uviollicht (SCHOTT, Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 615; C. **1905**. I. 1454) in größeren Betriebe zur Darst. von *Firnissen* etc. aus Leinöl. Die Erzeugung chemischer Rkk. durch kurzwelliges Licht, wie Uviollicht (GENTHE, Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 2067; C. **1907**. I. 594), wird in diesem Falle durch Peroxydbildung eingeleitet, die bei Oberflächenentw. und gleichseitigem Luftzutritt vor sich geht. Die Peroxyde wirken als Katalysatoren auf den Trockenprozeß beschleunigend, und es entsteht ein besonders wertvolles Erzeugnis. Zu 1000 kg rohen Leinöles werden etwa 20 Uviollampen, die in das Öl eintauchen, verwendet. Vor Einleitung der Rk. wird das Öl auf etwa 80° angewärmt und nach dem Anzünden der Lampen Luft in feiner Verteilung eingeblasen. 100 kg Leinöl nehmen hierbei etwa 5 kg O auf. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1441. 3/7. [27/5.*] Jena.) RÜHLE.

Digitized by Google

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Über die Bedeutung der neueren elektrischen Untersuchungen für unsere Kenntnis von den Beziehungen zwischen der Materie und dem Äther.* Die Bewegung elektrischer Ladungen ruft Bewegungen im Äther, einem die Materie umgebenden unsichtbaren Medium ohne Gravitation, hervor. Mit Hilfe des Prinzips von Wrkg. und Gegenwrkg. wird gezeigt, daß die materiellen Eigenschaften durch diese Bewegungen des Äthers beeinflußt werden. Auf die Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. (Le Radium 5. 145—50. Mai. [8/5.] Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

Emil Baur, *Bemerkung zu der Abhandlung von O. de Vries: „Die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze".* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 308; C. **1908**. I. 2123.) Die vom Vf. früher gefundenen Schwierigkeiten, wie sie bei nichtstöchiometrischer Zus. ternärer Stoffe auftreten können, verschwinden nicht im speziellen Fall kreisförmiger Isothermen. Die Betrachtung der Schmelzflächen liefert aber folgendes Ergebnis: In ternären Lagg. gibt es, sobald hylotrop schm. Verbb. vorkommen, unbedingt gewisse Reihen von Lagg., die sich binär verhalten. Dieser Umstand ist nicht verträglich mit jeder beliebigen Zus. ternärer Verbb., sondern nur mit gewissen, eben den stöchiometrisch geforderten Zuss. Der praktischen Verwertung der Stöchiometrie liegt die aus dem Theorem der Simultangleichgewichte zu erklärende eigenartige und allgemeine Beschaffenheit chemischer Verbb. zugrunde, daß ihre Bestandteile in mehrfach verschiedener Weise gewählt werden können, wenn sie sich in einem passenden Reaktionsraum in allseitiges chemisches Gleichgewicht setzt. Übrigens wäre es historisch unrichtig, zu sagen, man habe bereits vor dem Vortrage OSTWALDs die Stöchiometrie mit denselben Augen angesehen. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 760—61. 2/6. Braunschweig. Techn. Hochsch.) LEIMBACH.

G. Kernot, E. D'Agostino und **M. Pellegrino**, *Über Löslichkeitsbeeinflussungen.* Die Vff. geben eine kurze kritische Übersicht über die neueren einschlägigen Arbeiten. Die Vff. wollen mit ihren Messungen nur Material bringen und abstrahieren von jeder Theorie. Es wird bestimmt die Löslichkeit von *Calciumhydroxyd* bei Ggw. von *Kaliumchlorid* bei 50° und das Leitvermögen der KCl-Lagg., sowie der an $Ca(OH)_2$ gesättigten Lagg., ferner die Löslichkeit von *Bariumcarbonat* in *Ammoniumchloridlagg.* und die Löslichkeitsbeeinflussung von Ammoniumchlorid durch $BaCO_3$ bei 25 und 30°. Dabei werden recht konz. Lagg. in den Bereich der Unters. gezogen, z. B. bis 43%ige KCl-Lagg. Für die ganz konz. Lagg. arbeiten die Vff. eine eigene analytische Methode aus, die nur auf Wägung hinausläuft: Zu einem gewogenen Gemisch der beiden festen Körper wird bei konstanter Temp. W. zugegeben, bis alles in Lag. gegangen ist; die zugefügte Wassermenge wird gewogen. Da der leichter l. Körper zuerst verschwindet, kann man beide Löslichkeiten nacheinander bestimmen. Die Methode eignet sich auch für organische Körper, die analytisch schwer zu bestimmen sind. Der App. besteht aus zwei Kolben, die durch einen Stopfen mit Glasrohr kommunizieren; der obere, kleine, umgekehrte Kolben ist fast ganz mit W. angefüllt und läßt beim Erwärmen tropfenweise W. in den unteren, großen Lösungskolben fließen.

Die Löslichkeit des *Calciumhydroxyds* in KCl-Lagg. ist anfangs größer als die in reinem W. und fällt dann bei einem Gehalt von 4 g-Mol. KCl in 1000 g Lag. auf den Wert in reinem W. wieder ab. Die Löslichkeit des $BaCO_3$ steigt durch den Zusatz von NH_4Cl zum W. anfangs stark, dann schwächer, schließlich wieder stärker. Vielleicht bildet sich ein Doppelchlorid. Die Änderung der Löslichkeit

Digitized by Google

des NH_4Cl bei Zusatz von $BaCO_3$ zum W. entspricht vollständig der reziproken Kurve. Der Vergleich aller Kurven zeigt, daß das $K^{\cdot}$ die Löslichkeiten stärker beeinflußt als das $NH_4^{\cdot}$. Das Leitvermögen der KCl-Lsgg. wird durch den $Ca(OH)_2$-Zusatz nur wenig und regelmäßig erhöht. Die Kurve für NH_4Cl wird durch den $BaCO_3$-Zusatz innerhalb der Versuchsfehler nicht geändert. Die Leitvermögen der gemischten Lsgg. sind die Summe der einzelnen Leitvermögen. Ionen verschwinden weder, noch bilden sich solche neu.

Wenn man sich auch im einzelnen noch nicht alle Phänomene der Löslichkeitsbeeinflussung erklären kann, so steht doch fest, daß nur die Ionen eine Beeinflussung ausüben, die bei ganz kleinen Konzentrationen den Gesetzen von NERNST und NOYES gehorchen, bei größeren die Löslichkeit der neutralen Molekeln erniedrigen. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 532—54. 6/6. 1908. [Juli 1907.] Neapel. Chem. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

D. Vorländer, *Über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten.* Da die krystallinischen Fll. stets **trübe** waren, hielt man sie für inhomogen, für verunreinigt oder gemischt mit Isomeren unbekannter Art, obwohl die Trübung eine natürliche Folge der Lichtbrechung an den einzelnen verschieden gerichteten Krystallen ist. Die Anhänger der Emulsionstheorie haben mit Emulsionen kaum Verss. gemacht, um deren Ähnlichkeit mit den krystallinischen Fll. darzutun. Nun ist es dem Vf. gemeinsam mit **W. Kasten** gelungen, **wasserklare, krystallinische** Fll. darzustellen. Sie sind zähfl., doch nicht fadenziehend, u. selbst unter dem Ultramikroskop frei von jeder Trübung. Im konvergenten, polarisierten Licht verhält sich die dünne Schicht der klaren Fl. wie ein Dünnschliff aus einem Quarz- oder Kalkspatkrystall, senkrecht zur Hauptachse geschnitten.

Die Anisotropie der Fll. wird durch die molekulare Gestalt der krystallinisch-fl. Substanzen bedingt (lange Struktur). Seitliche Substitution beeinflußt den Zustand, kreusförmige Struktur u. Angliederung mehrerer Seitenketten kann ihn ganz aufheben. Der krystallinisch-fl. Zustand gehört also, wie die optische Aktivität, als Folge der molekularen Gestalt zum Gebiet der Stereochemie. Der Vf. hat Körperreihen dargestellt, die zugleich liquokrystallinisch und opt.-akt. sind: *aktive Arylidenaminozimtsäureamylester.* Sie schillern farbig, und manche Verbb. besitzen ganz enorme Drehungswerte (200—300-mal so groß wie Quarz). Die Drehung hängt von der Temp. und der Lichtart ab. Bei der geringsten Bewegung u. bei Druck geht ein Feuerschein durch die Fll. Die Lsg. der Fll. sind optisch indifferent und nur schwach rechtsdrehend.

Daß bei anorganischen Fll. keine Doppelbrechung gefunden ist, rührt von ihrer einfacheren Konstitution oder dem Fehlen der Kettenform her.

Der Vf. stellt zur Registrierung der krystallinischen Fll. nach dem Grad des krystallinisch-fl. Zustandes 6 Klassen auf.

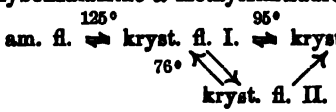
Die Verzweigung von Seitenketten wird untersucht.

Die neuen klaren, krystallinischen Fll. wurden bei der Kondensation von *Anisaldehyd, Äthoxybenzaldehyd und Phenylbenzaldehyd mit α-substituierten p-Aminozimtsäureestern* erhalten. Durch den seitlichen α-Substituenten wird das Existenzgebiet der krystallinisch-fl. Phase um so mehr verringert, je länger die Seitenkette im Verhältnis zur Hauptkette ist, je kürzer die Hauptkette ist, und je öfter die Seitenkette im Molekül vorkommt. Die F.F. und die Zahl der krystallinisch-fl. Phasen werden in Tabellen provisorisch zusammengestellt. Bei der Verlängerung der Kette des Esterradikals geht das krystallinisch-fl. Existenzgebiet über ein Maximum hinweg, das meist bei n-Propyl und Äthyl liegt. Bei der Verlängerung der in p-Stellung befindlichen Radikale, Methoxyl, Äthoxyl, Phenyl, wird beim Übergang von Methyl zu Äthyl das krystallinisch-fl. Existenzgebiet stets vergrößert,

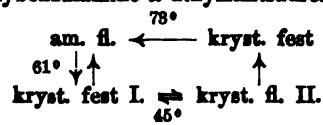
Digitized by Google

Phenyl steht dem Äthoxyl nahe und übertrifft es zuweilen. Dagegen wird durch Einführung von Radikalen in die α-Stellung nach der Reihe Methyl, Äthyl, Phenyl der krystallinisch-fl. Zustand herabgedrückt, durch Isopropyl ebenso wie durch Phenyl. Durch den opt.-akt. Amylrest wird die krystallinische Fl. zuweilen in einen stark zirkularpolarisierenden Zustand gebracht; die neuen Phasen treten zu den übrigen hinzu, so daß die Zahl der Phasen und auch das Existenzgebiet der aktiven Amylester größer ist als bei n-Butyl oder i-Amylestern. Die Anordnung der einzelnen Krystalle in den Fll. ist, je nach der Zähigkeit und der Richtkraft, sehr verschieden. Stellen sich die Krystallstäbchen alle zueinander parallel und senkrekt zu Objektträger und Deckglas, so wird das Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nikols wenig oder gar nicht aufgehellt. O. LEHMANN, der sie zuerst an zersetztem Azoxyanisol sah, nannte sie „pseudoisotrop". Der Vf. hat sie vielfach an reinen Substanzen beobachtet. Bei dieser Anordnung der Kryställchen können die Fll. klar sein. Die neue Arylidenamino-α-alphylzimtsäureester, die in dünnen Schichten diese Klarheit zeigen, sind so zähfl., daß ein Deckglas zur Gleichrichtung der Kryställchen nicht nötig ist. Befinden sie sich zwischen zwei Platten, so stört eine Verschiebung der Platten die Pseudoisotropie nicht. Dicke Schichten der Verbb. sind meist trübe, weil ihre Gleichrichtung unvollkommen ist. Wird die Gleichrichtung mechanisch gestört, so trübt sich die Fl. Klare Schichten ließen sich bis zu 0,3 mm Dicke erhalten. Füllt die Fl. die Maschen eines Netzes aus, so daß sie an keiner geraden Fläche anliegt, so ist sie infolge der Spannung nicht klar. Die klaren, krystallinischen Fll. lassen sich bis auf Zimmertemp. abkühlen und bleiben mehrere Minuten unterkühlt fl. Die aktiven Phenylbenzalaminozimtsäureamylester und einige Arylidenverbb. krystallisieren aus Aceton, W. und aus PAe. bei Zimmertemp. als Fll. aus. Am leichtesten zugänglich ist der *Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester* (Übergangspunkt 76, 95 und 124°), am genauesten nach der optischen Seite studiert ist der *Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester* mit den Übergangspunkten 45, 61 u. 73°. Beim *Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester* existieren 4 krystallinisch-fl. Phasen, die enantiotrop hintereinander auftreten (145, 178, 204, 207, 216°). Der *opt.-akt. Anisalaminozimtsäureamylester* hat 4 krystallinisch-fl. Formen, zwei dünner fl. von sehr starker, aber verschieden großer Zirkularpolarisation, u. zwei gewöhnliche, zäher fl. Die den festen Krystallen am nächsten stehenden Phasen sind krystallinische Harze. Durch die α-Substitution ändern sich die Verhältnisse in verschiedener Richtung, wie aus folgenden Schemata hervorgeht.

Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester:



Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester:



Die Aufrechtstellung der fl. Krystalle hängt außer von der Natur der Substanz und der Dicke der Schicht, noch wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit des Glases ab. Der Befund im Ultramikroskop wird geschildert. Die neuen doppelbrechenden Fll. sind auch ultramikroskopisch klar.

Das einachsige Interferenzsystem im konvergenten polarisierten Licht hat sich bei allen fl.-krystallinischen Präparaten als gleich und als positiv erwiesen. Die

Digitized by Google

klaren, krystallinischen Fl. der α-alphylierten Arylidenaminoxim-säureester geben ein scharfes, auch bei Drehung unverändertes, vollkommen einachsiges Interferenzsystem, welches von dem einer festen, einachsigen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Krystallplatte nicht zu unterscheiden ist. Die Doppelbrechung ist mehr als zweimal so stark wie die des Kalkspats. Die fl. Krystalle können durch Druck gekrümmt und geknickt werden. Es entstehen Systeme wie bei Zwillingsplatten fester Systeme. Die Grundlagen zu einer den festen Körpern ebenbürtigen chemischen und physikalischen „Krystallographie der Fll." sind vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2033—52. 27/6. [11/5.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

Gouy, *Elektrocapillare Messungen nach der Methode der großen Tropfen.* Das Capillarelektrometer gibt nur relative Messungen von *Oberflächenspannungen;* absolute Werte erhält man durch die Messung von Radius und Niveauhöhe großer Quecksilbertropfen, die in den verschiedenen Lagg. bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisiert sind. Dividiert man den Wert der Oberflächenspannung Lösung/Quecksilber durch den Wert für die Oberflächenspannung Lösung/Wasser, der durch frühere Verss. am Capillarelektrometer bekannt war, so erhält man den Wert der maximalen Oberflächenspannung *Wasser/Quecksilber*. Aus einer großen Anzahl von Messungen an verschiedenen Lagg. ergab sich derselbe konstant, und zwar gleich 426,7 c. g. s. Einheiten. Diese Zahlen gelten jedoch nur für ganz frische Oberflächen. Beim längeren Stehen nimmt nämlich auch bei konstantem Potential die Oberflächenspannung beträchtlich ab. Bei manchen Lagg. und bei reinem W. erfolgt diese Abnahme so rasch, daß eine Messung überhaupt unmöglich wird; in anderen Fällen bleibt jedoch der konstante Wert 5—10 Min. bestehen. Auch in Gasen vermindert sich die Oberflächenspannung eines Quecksilbertropfens beim Stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1374—76. [29/6.*].) Sackur.

Jenö Kinsky, *Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen.* Die Unters. diente der Lösung der mehrfach bearbeiteten Frage, ob sich an der Elektrizitätsleitung in Metallen nur die freien Elektronen oder auch positive Metallionen beteiligen. Zunächst wurde durch eine Reihe hintereinander geordneter Zylinder aus Kupfer und Zink ein Strom von 4 Amp. während 1300 Stdn. geschickt. Es konnte in keinem Fall irgend eine Gewichtsänderung der Zylinder durch Wägung festgestellt werden. Das gleiche negative Resultat ergaben Verss. mit Eisen u. Messing, sowohl mit Gleichstrom wie mit Wechselstrom. Um den Nachweis eines etwaigen Metalltransportes noch empfindlicher zu gestalten, hat Vf. nunmehr ganz dünne Blättchen von Kupfer und Silber hintereinander geschaltet und einen Strom von insgesamt 2500 Amp.-Stdn. hindurchgeschickt, doch konnten nachher weder im Silber Spuren von Kupfer, noch in diesem Spuren von jenem nachgewiesen werden.

Zu weiteren Verss. diente elektrolytisch dargestelltes Bariumamalgam, das unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in ein längeres Rohr eingeführt und mit 2500 Amp.-Stdn. elektrolysiert wurde. Nach dem Durchgang des Stromes wurden an verschiedenen Stellen des Rohres Proben entnommen, doch konnte niemals auch nur die geringste Konzentrationsänderung des Amalgams beobachtet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 406—10. 24/7. [22/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.) Sackur.

C. E. Guye und **A. Bron**, *Die Beständigkeit des Wechselstrombogens, eine Funktion des Atomgewichts der Metallelektroden.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 49—51. — C. **1908**. II. 374.) W. A. Roth-Greifswald.

Franz Halla, *Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte.*

Digitized by Google

Nach dem NERNSTschen Theorem gelten für die EMK. und die Wärmetönung von galvanischen Elementen, bei denen der stromliefernde Vorgang nur im Umsatz fester Stoffe besteht, die Gleichungen:

$$E = Q_0 - \beta T^2 - {}^1/_2 \gamma T^3 - \ldots$$
$$Q = Q_0 + \beta T^2 + {}^1/_2 \gamma T^3 - \ldots$$

Hier bedeuten Q_0 die Wärmetönung am absoluten Nullpunkt, β und γ sind Größen, die sich in bekannter Weise aus den spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer berechnen lassen. Diese Gleichungen gelten jedoch nur, wenn die Konzentration des Anions im ganzen Element die gleiche, wenn also kein Zwischenelektrolyt benutzt ist. Sie werden durch die Messungen BRÖNSTEDs (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 645; C. **1907**. I. 202) für die Elemente Ag/AgCl $PbCl_2$/Pb und Ag/AgCl Hg_2Cl_2/Hg ausgezeichnet bestätigt. Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Werten von E sind kleiner als 0,1%. Ferner ergibt sich, daß E durch eine Temperaturfunktion mit linearem Glied, wie man es früher angenommen hatte, nicht wiedergegeben werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 411—14. 24/7. [26/6.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Bror Holmberg, *Zur Kenntnis der amphoteren Elektrolyte.* Mittels der Diazoessigestermethode von BREDIG und FRAENKEL zur Messung auch sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 525; Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 202; C. **1905**. II. 805; **1907**. II. 1688) suchte Vf. die durch H. BREDIG u. WALKER aufgestellte Theorie der amphoteren Elektrolyte (Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 34; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4140; C. **99**. II. 354; **1904**. II. 1598) zu verifizieren. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit der Theorie gut überein. Für k_1 wurde gefunden bei *o-*, *p-*, *m-Aminobenzoesäure* bezw. $1{,}07 \cdot 10^{-5}$, $1{,}15 \cdot 10^{-5}$, $1{,}67 \cdot 10^{-5}$ statt der von WALKER (Proc. Royal Soc. London **74**. 271; C. **1905**. I. 199) berechneten Werte: $1{,}02 \cdot 10^{-5}$, $1{,}21 \cdot 10^{-5}$, $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, u. bei *d-Asparaginsäure* u. *d-Glutaminsäure* $13{,}5 \cdot 10^{-5}$ u. $4{,}14 \cdot 10^{-5}$ statt der aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werte: ca. $15 \cdot 10^{-5}$ u. $2{,}4$—$4{,}7 \cdot 10^{-5}$. Alle Messungen wurden bei 25° u. in paraffinierten Glasölbchen ausgeführt, die spezif. Leitfähigkeit des verwendeten W. betrug nie mehr als $2 \cdot 10^{-6}$. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 726—30. 2/6. [März.] Heidelberg. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Jean Becquerel, *Über die Natur der positiven elektrischen Ladungen und die Existenz positiver Elektronen.* Die Existenz positiver, freier Elektronen war vom Vf. bereits mehrfach wahrscheinlich gemacht, aber noch nicht direkt bewiesen worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 683; C. **1908**. I. 1826 u. frühere Abhh.). Nunmehr ist ihm dieser Nachweis gelungen. Eine CROOKESsche Röhre besteht aus zwei weiteren Teilen, die durch ein enges Rohr verbunden sind. Kathode u. Anode sind so angeordnet, daß in das eine weitere Rohr nur Kanalstrahlen eintreten. Nähert man der Wand einen geerdeten Gegenstand oder einen Finger der Hand, so erzeugt man bekanntlich eine sekundäre Kathode. Bei genügend geringem Druck (kleiner als $^1/_{100}$ mm) beobachtet man gleichzeitig einen hellen Fleck, der durch einen Magneten etwa ebenso leicht abgelenkt wird wie die Kathodenstrahlen, aber im Sinne positiver Elektrizität. Dieses Entstehen freier, positiver Elektronen ist an das Zusammentreffen von Kanalstrahlen mit Kathodenstrahlen geknüpft. Bei höheren Drucken vereinigen sich die positiven Elektronen offenbar sehr rasch mit materiellen Partikeln. Die Verss. wurden mit dem gleichen Erfolge in verschiedenen Röhren und unter wechselnden Bedingungen bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1308—11. [22/6.*].) SACKUR.

Max Trautz, *Beiträge zur Photochemie. Ergänzende Bemerkung zu der Ab-*

Digitized by Google

handlung: Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 169; C. **1908**. I. 1662.) Die bereits frühe angestellte Geschwindigkeitsgleichung für photochemische Rkk. erhält eine etwas allgemeinere Form. Sie steht mit den Verss. von LUTHER u. WEIGERT (Ztschr. f. physik. Ch. **51**. 297; **53**. 387; C. **1905**. I. 1152; II. 1635), sowie mit den Grundanschauungen der theoretischen Abhandlung von BYK (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 454; C. **1908**. I. 2075) im Einklang. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 270—71. Juli. [13/5.] Freiburg i. B.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über die Existenz der Funkenlinien (enhanced lines) in Flammen von verschiedenen Temperaturen und deren Veränderungen.* Es ist bekannt, daß eine Reihe von Linien des Bogenspektrums im Funken bedeutend heller werden. Man hat ursprünglich diesen Unterschied auf eine erhöhte Temperatur des Funkens zurückgeführt, doch hat neuerdings DUFFIELD gezeigt, daß diese verstärkten Linien auch durchweg im Bogen existieren, aber dort an die Nachbarschaft der Elektroden lokalisiert sind (polare Strahlen) (Astrophysical Journal **27**. 260). Die Vff. haben das Eisenspektrum in Flammen von Leuchtgas und Wasserstoff mit Luft und Sauerstoff untersucht und finden darin ebenfalls, daß die verschiedenen Linien in den verschiedenen Zonen der Flammen lokalisiert sind. Die von DUFFIELD als polar S bezeichneten Linien, die den Charakter der Funkenlinien zeigen, treten in den kältesten Teilen auf, und ihre Intensität nimmt in der heißeren Zone rasch ab. Die früher gegebene Erklärung vom thermischen Ursprung ist also sicher unrichtig. Wahrscheinlich spielen elektrische Ursachen beim Entstehen dieser Linien mit, besonders da bekanntlich der innere Konus der Flamme negativ, die Hülle positiv geladen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1389—92. [29/6.*].) SACKUR.

O. v. Baeyer und **E. Gehrcke**, *Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern.* Auch bei kleinen Feldstärken besitzt jede Linie ihren besonderen Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ (cf. S. 136). Die *Quecksilberlinien* 577 und 579 $\mu\mu$, an denen früher keine Unsymmetrie beobachtet werden konnte, werden nochmals genau mit dem Interferenzspektroskop untersucht. Die diesmal beobachteten Unsymmetrien (kleiner als ZEEMANs Werte) sind nicht reell. Für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ ergibt sich $2{\cdot}17 \times 10^7$ (577 $\mu\mu$) und 2·02 (579 $\mu\mu$). Die Asymmetrie sollte mit der Zahl der leuchtenden Teilchen, also dem Dampfdruck des Hg, steigen. Doch auch beim Erhitzen des GEISSLERschen Rohres ist keine Asymmetrie der äußeren Komponenten des Triplets zu bemerken. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 423—28. 30/6. [Mai.] Charlottenburg. Phys. Techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Schön, *Erwiderung auf Herrn Erfles Abhandlung: „Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe."* (Cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 35; C. **1908**. I. 1664.) ERFLE hatte einige Daten des Vfs. kritisiert. Der Vf. verteidigt seine Messungen und Schlüsse. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 434—45. 30/6. [Mai.] Arnstadt.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. R. Trevor, *Ein Kommentar zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik.* Definitionen und theoretische Überlegungen zum ersten Wärmesatz, die im Original nachgelesen werden mögen. (Journ. of Physical Chem. **12**. 297—317. Mai. CORNELL-Univ.) BRILL.

Heinrich Fassbender, *Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische.*

Digitized by Google

Stille Entladung übt auf ein *Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch* einen die Explosion beschleunigenden Einfluß aus, der dadurch erklärt werden kann, daß sich der Sauerstoff infolge des Wechselfeldes, wenn auch nur teilweise, in Ozon umwandelt. Daß Ozon, mit CO gemischt, tatsächlich eine höhere *Explosionsgeschwindigkeit* besitzt als ein Sauerstoff-Kohlenoxydgemisch, wurde nachgewiesen. Als interessantes Nebenresultat wurde gefunden, daß sich Jodkaliumstärkepapier in den Explosionsgasen eines CO-O_2-Gemisches bläut, also auf die Ggw. von Ozon hinweist. Bei Verss. mit trocknem *Chlorknallgas*, wo Ozonbildung ausgeschlossen war, förderte das Wechselfeld die Heftigkeit der Explosion nicht, u. es ist damit die Frage verneint, ob ein Wechselfeld explosive Gemische in einen nachweisbar dauernd dissoziierten Zustand überführt, in der Art, daß das Gas für einige Zeit explosiver wird. Die Wrkg. des Wechselfeldes beruht aber bei einem völlig trocknem Chlorknallgasgemisch in vermehrter Salzsäurebildung, bei einem CO-O_2-Gemisch unter Anwendung eines stärkeren Feldes wenigstens, in vermehrter CO_2-Bildung.

Als Hauptresultat der Arbeit wird angegeben, daß durch die stille Entladung ein explosives Gasgemisch nicht in einen nachweisbar dauernd dissoziierten Zustand übergeführt wird u. dann etwa wegen der hohen chemischen Verbindungsfähigkeit der Atomionen explosiver wird, sondern daß die gebildeten Dissoziationsprodd. sich sofort zu einem neuen neutralen Molekül vereinigen. Die B. von Dissoziationsprodd. und ihre Verb. zu dem stabilen Endprod. kann aber unter dem Einfluß der „stillen Entladung" so heftig vor sich gehen, daß wir eine Entflammung und Verpuffung wahrnehmen. Vf. spricht die Vermutung aus, daß sich dieses Resultat auf alle Ionisatoren ausdehnen läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 743—59. 2/6. 1908. [1907.] Marburg. Physikal. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, *Über das Ozon.* Leichtverständlicher Vortrag über Natur, B., Eigenschaften und Bedeutung dieses Körpers mit besonderer Berücksichtigung der vom Vf. angestellten Verss. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1057—60. 22/5. [7/5.] Breslau.) BLOCH.

O. und Alice Dony, *Über die photographische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds und seine vermeintliche Radioaktivität.* (Cf. C. **1906**. II. 203.) RUSSELLS Theorie, daß schon minimale Dampfmengen von H_2O_2 auf die Platte wirken können, ist eine genügende Erklärung aller Erscheinungen. Daß keine eigentliche Strahlung vorliegt, beweisen die durch Diffusion unscharfen Konturen des „Bildes". Bei größeren Mengen von H_2O_2-Dampf kann sich die Wrkg. auf die Platte umkehren.

Die Vff. bestimmen die *Dampfspannung des Wasserstoffsuperoxyds* in den wss. Lagg. und bei Ggw. von Fremdkörpern, um zu prüfen, ob Tension und Wrkg. auf die Platte streng parallel gehen. Sie arbeiten nach der Mitführungsmethode. Die vom Knallgas mitgerissenen H_2O_2-Dämpfe werden in schwefelsaurer Lsg. von Titansäure aufgefangen. Die H_2O_2-Menge wird nicht mit einem Spektrophotometer bestimmt, sondern mit $KMnO_4$ titriert. Eine 6%ig. H_2O_2-Lsg. gibt selbst bei 40° in einem Tage noch keine merkbare H_2O_2-Menge ab. Der Partialdruck des H_2O_2 über einer 9%ig. Lsg. ist bei 20° 0,0000083 Atm. Der Partialdruck steigt mit steigender Konzentration, aber sinkt mit steigender Temperatur; so ist der Partialdruck einer 30%ig. Lsg. bei 19° 0,000025 und bei 40° 0,000012 Atm. Wenn also selbst verd. H_2O_2-Lagg. in einigen cm Entfernung nach wenigen Minuten auf die Platte wirken, folgt, daß Mengen von der Größenordnung 1×10^{-8} g pro qcm Platte noch bemerkt werden können. Zusatz von H_2SO_4 zur H_2O_2-Lsg. wirkt auf die photo-

Digitized by Google

graphische Wirksamkeit und auf die Dampfspannung in derselben Weise, falls keine chemische Rk. zwischen beiden Körpern eintritt. Außerdem kann die Menge des Wasserdampfes den Eindruck auf die Platte modifizieren. Feuchtigkeit verstärkt die Wrkg. im allgemeinen. Die Empfindlichkeit der Platten gegen H_2O_2 macht es wahrscheinlich, daß es sich bei den latenten Bildern auf der Platte um chemische Einww. handelt. Die photographische Platte erlaubt es, das Wesen mancher labilen H_2O_2-Verbb. zu erkennen. So ist das H_2O_2 mit dem TiO_2 eng verbunden, falls die H_2O_2-Menge gering ist, da eine solche Lsg. auf die Platte nicht wirkt. Sobald die Lsg. aber 1 H_2O_2 auf 1 TiO_2 enthält, tritt eine Einw. ein. Die Verb. $TiO_2 \cdot H_2O_2$ dissoziiert also schwach. Vielleicht existiert daneben noch eine zweite, stark dissoziierte Verb., $TiO_2 \cdot 2H_2O_2$. Die spektrophotometrische Analyse, die nur den Gehalt an der gefärbten Verb. mißt, gibt also etwas zu niedrige Werte. Die Verb. $MO_2 \cdot 2H_2O_2$ ist haltbarer. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 224—44. Juni 1908. [19/6. 1907.*] Brüssel. Lab. des Solvay-Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

A. de Gramont, *Über die letzten Strahlen der Metalloide: Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Kohlenstoff, Silicium, Bor.* Unter den „letzten" Strahlen eines Elementes versteht der Vf. diejenigen Linien, die am längsten bestehen u. zuletzt verschwinden, wenn der Gehalt des Stoffes im Funken mehr und mehr abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 21.) Die Existenz solcher Strahlen gestattet, die Metalloide in 2 Gruppen einzuteilen. Zur ersten gehören diejenigen, welche auch ein Bogenspektrum besitzen und im Funken solche letzten Strahlen zeigen, nämlich die in der Überschrift genannten Elemente. Die Elemente der zweiten Gruppe geben bisher kein Bogenspektrum und verschwinden im Funkenspektrum rasch, nämlich die Halogene, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff. Der Vf. teilt seine Messungen über die letzten Strahlen der ersten Gruppe mit. Sie liegen sämtlich im Ultraviolett, müssen also mit dem Quarzspektrographen gemessen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1260—63. [15/6.*].) Sackur.

P. H. Elliott und **D. Mc Intosh**, *Über die Verdampfungswärmen der flüssigen Halogenwasserstoffe und von Schwefelwasserstoff.* (Vgl. Steele u. Mc Intosh, Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 139; C. **1906**. I. 1597.) Der etwas abgeänderte Marshall-Ramsayсche App. besteht aus einem kleinem Dewarschen Rohr, das die zu prüfende Fl. aufnehmen soll und geschlossen ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch welchen einerseits die in Glas eingeschlossenen Heizdrähte gehen, andererseits eine Röhre mit einem Dreiwegehahn, dessen beide Ableitungsröhren zu becherähnlichen, etwas Hg enthaltenden Gefäßen führen, welche in mit Wasser gefüllte Trichterröhren tauchen. Das Dewarsche Rohr ist bis zu 2 Zoll über der Heizspirale mit der Fl. gefüllt. Bei *Chlorwasserstoff* (Kp. —83°) wurde das Vakuumrohr in ein Bad aus CO_2 + Ä. (Kp. —78°) gesetzt u. ein sehr schwacher Strom (2% der beim eigentlichen Vers. angewendeten Stärke) durch die Heizspirale geschickt, um Überhitzung zu vermeiden. Die S. kochte weg u. wurde durch W. absorbiert. Wurde eine konstante Menge S. verdampft, so wurde der Hahn gedreht und das Gas 5 Min. lang absorbiert (natürliche Verdampfung). Dann wurde der Hahn wieder gedreht, ein Strom von 0,5—1 Amp. 1 Min. lang durchgeschickt und die S. in 5 Min. verdampft. So wurde unmittelbar vor und nach jedem Vers. die natürliche Verdampfung gemessen. Die absorbierte S. wurde mit $^1/_1$-n. NH_3 titriert. Die Vff. fanden so für *Chlorwasserstoff* $14{,}9 \cdot 10^{10}$ ergs, *Bromwasserstoff* $17{,}3 \cdot 10^{10}$ ergs, *Jodwasserstoff* $18{,}8 \cdot 10^{10}$ ergs und *Schwefelwasserstoff* $19{,}6 \cdot 10^{10}$ ergs, mit Ausnahme von HJ, sämtlich in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. (Journ. of Physical Chem. **12**. 163—66. März 1908. [Dezember 1907.] Mc Gill Univ. Montreal.) Bloch.

Digitized by Google

D. Mc Intosh, *Über die Bildungswärme von vierwertigen Sauerstoffverbindungen.* (Vgl. ARCHIBALD, MC INTOSH, Journ. Chem. Soc. London **85**. 919; WALKER, MC INTOSH, ARCHIBALD, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1098; C. **1904**. II. 585. 975.) Der Vf. maß die Bildungswärme bei Einw. von fl. *Bromwasserstoff* auf organische O-Verbb. (Methylalkohol, Aceton und Äthyläther). Die entwickelte Wärme darf wohl auf die B. von Verbb. zwischen diesen Körpern zurückgeführt werden, in welchen O als vierwertiges Element funktioniert. Der verwendete App. ist wieder ein DEWARsches Rohr (vgl. vorsteh. Ref.), das gefüllt mit fl. HCl und verschlossen ist durch einen Gummistopfen, durch welchen ein oben ausgetrichtertes, unten geschlossenes Glasrohr geht und ein Glasrohr mit einem Dreiwegehahn. Das oben ausgetrichterte Glasrohr hat innen ein Glasdorn eingeschmolzen, auf welchem ein zugeschmolzenes Kügelchen mit der organischen Fl. liegt, das durch einen Glasstab mit der fl. HBr im ausgetrichterten Glasrohr zusammengebracht werden kann. Ein Rührer aus Platindraht mit Glasrohr und magnetischem Eisenkern mischt die Fll. langsam. Der App. steht in einem Gemisch von CO_2 + Ä. Die bei der Erwärmung verdampfende HCl wird nach Passieren von Hg in einem Kaliapp. absorbiert. Die erhaltenen Werte sind für *Methylalkohol* + HBr 59,5—54,3·10^{10} ergs, für *Aceton* 56,5—67·10^{10} ergs, für *Äthyläther* 90,0—115,3·10^{10} ergs; danach sind folgende Gleichungen anzunehmen:

$$CH_3OH + HBr = CH_3HO(HBr) + 57\,J; \quad (CH_3)_2CO + HBr = (CH_3)_2CO(HBr) + 60\,J;$$
$$(C_2H_5)_2O + HBr = (C_2H_5)_2O(HBr) + 95\,J.$$

(Journ. of Physical Chem. **12**. 167—70. März 1908. [Dezember 1907.] MC GILL Univ. Montreal.) BLOCH.

Ernst Hochheim, *Bestimmung der Dielektrisitätskonstante von Helium.* Der Vf. arbeitet nach der elektrostatischen Nullmethode von HOPKINSON-LEBEDEW. Das He wird aus Bröggerit gewonnen u. von seinem Emanationsgehalt durch Cocosnußkohle, die mit fl. Luft gekühlt wird, befreit. Als DE. bei 0° u. 760 mm ergibt sich 1,000074 ± 0,000004; der Wert stimmt genügend genau mit n^2 überein. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 446—48. 30/6. [Juni.] Marburg a/L. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Ruff, zum Teil gemeinschaftlich mit **Kurt Sträuber** und **Hugo Graf**, *Über Verbindungen des Arsenpentafluorids und Antimonpentafluorids mit Nitrosylfluorid.* Die B. des *Arsenpentafluorid-Nitrosylfluorids*, AsF_5-NOF, beobachteten die Vff. schon gelegentlich der Darst. des Nitrosylfluorids aus Nitrosylchlorid und Fluorsilber, als sie diesen Stoffen zur Beschleunigung der Rk. Arsentrifluorid zusetzten. Beim Fraktionieren der roten Fl. aus einer fingerförmigen Bleiretorte blieb ein weißer Rückstand, der F, fünfwertiges Arsen und Stickstoff in Form von Stickoxyden enthielt. Auf Grund dieser Beobachtungen stellten die Vff. die Verb. dadurch her, daß sie einen Nitrosylchlorid enthaltenden Glaskolben mittels eines gläsernen, rechtwinkligen, mit Hahn versehenen Rohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Pt-Rohr verbanden. Der Kolben wurde auf —5° in einem Alkoholbad gekühlt. Das Pt-Rohr wurde mit AgF beschickt und in einem 45 cm langen Asbestkasten auf 250—280° erhitzt. An das andere Ende des Pt-Rohres schloß sich durch ein innen und außen paraffiniertes, sich nach unten erweiterndes Glasrohr ein Fingertiegel aus Pt an, der mit einem doppelt durchbohrten, paraffinierten Korkstopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führt das Glasrohr tief in den Tiegel die aus dem Pt-Rohr austretenden Gase in das Arsentrifluorid der Vorlage. In der anderen Bohrung des Fingertiegels befand sich ein Absugrohr, an das sich ein mit Silicium gefülltes Glasrohr und ein $CaCl_2$-Rohr anschloß. Das Nitrosylchlorid destillierte von —5 bis +5° aus dem Vorratsgefäß durch das Pt-Rohr über das AgF. Die Rk. fand unter Entw. von Stickoxyd

Digitized by Google

statt. Sobald sich das AsF_3 mit NOF vollkommen umgesetzt hatte, gab sich das aus dem Tiegel entweichende Nitrosylfluorid durch seine Rk. mit dem Si zu erkennen. Die feste, im Tiegel gebildete M. wurde mit einem blanken Kupferdraht zerdrückt und über Ätznatron gebracht. Sie bildet eine weiße, an feuchter Luft zerfließende, feinkristallinische, nach Stickoxyden riechende M., die erst etwas unterhalb 300° sublimiert. Mit W. oder Natronlauge entsteht eine klare Lsg. Rauchende HCl, konz. HNO_3 und H_2SO_4 lösen ohne Gasentw. Über weitere Rkk. vgl. das Original. *Antimonpentafluorid* zeigt k. keine Einw., entwickelt aber bei schwachem Erwärmen ein unter −55° fl. Gas, *Arsenpentafluorid*, während gleichzeitig eine neue feste Verb. aus Antimonpentafluorid und *Nitrosylfluorid*, die unten beschrieben wird, entsteht. Von der analytischen Unters. der neuen Verb. sei hier nur erwähnt, daß das Arsen nach bekannten Methoden nicht reduziert werden konnte, es mußte metallisches Na verwendet werden.

Antimonpentafluorid-Nitrosylfluorid, SbF_5-NOF. 1. Zu dessen Darst. erzeugt man in dem oben beschriebenen App. zunächst Nitrosylfluorid und kondensiert es über reinem Antimonpentafluorid im Platinfingertiegel, der mittels Kupferröhren mit dem übrigen App. verbunden ist. Man entfernt dann die Kohlensäurekältemischung und beobachtet bald, daß ein Teil des unveränderten Nitrosylchlorids verdampft. Man erwärmt schließlich auf 100° unter Durchleiten von CO_2.

2. An Stelle des reinen Antimonpentafluorids kann man Verbb. dieses Stoffes mit Pentachlorid verwenden. Man verdichtet über SbF_5 in einer durch CO_2 gekühlten Filtrierschießröhre 30 ccm Cl_2, bringt in deren Mitte trockenen Asbest und schmilzt zu. Das Rohr wird in einem verschraubbaren Eisenrohr bei 40—60° in einem Schüttelschießofen ca. 24 Stdn. lang bewegt, bis sich das feste Trifluorid in eine hellgelbe Fl. verwandelt hat. Diese bringt man bei 10—15° zum Erstarren und filtriert durch den Asbest. Zur Reinigung destilliert man 2—3 mal etwas fl. Cl_2 aus der Mutterlauge in den die Krystalle enthaltenden oberen Teil der Röhre und läßt die Waschflüssigkeit durch Kühlen des unteren Teiles, Erwärmen des oberen wieder zurücklaufen. Schließlich wird der untere Teil am besten in fl. Luft abgekühlt und das Rohr unter dem Asbestfilter abgesprengt. Man erhält so ca. 50 g festes Chlorofluorid mit 20—27% Cl-Gehalt, in der Mutterlauge verbleiben ca. 20 g eines bei Zimmertemperatur nur teilweise erstarrenden Prod. mit ca. 37% Cl. Das Chlorofluorid schm. bei 50—60° und ist hygroskopisch.

Von diesem Prod. bringt man 10 g in ein Filterschießrohr, das in Kältemischung aus CO_2 + A. gekühlt wird, und gießt dazu 15 g reines, gekühltes Nitrosylchlorid. Es tritt dann eine lebhafte Rk. ein. Nach Einbringen des Asbestfilters wird zugeschmolzen und während 1—2 Stdn. geschüttelt, dann umgedreht, so daß das gebildete Doppelfluorid auf dem Asbestfilter bleibt. Man wäscht dann wie oben. Die Reaktionsprodd. kann man auch durch Sublimation voneinander trennen, indem man auf 1—3 mm evakuiert und auf 180—200° erhitzt. Die Verb. besteht aus lockeren, unterhalb Rotglut schm. und sublimierenden Nädelchen. Die Verb. ist sehr hygroskopisch und löst sich in viel W. unter B. von HNO_2 oder HNO_3 mit bei viel W. verschwindender blauer Farbe. In Nitrosylchlorid ist die Doppelverb. wl., mit AsF_3 reagiert sie schon bei geringem Erwärmen unter B. von AsF_5.

Bildung von Nitrosylfluorid. Erhitzt man die Nitrosylfluoridverb. in einem Platinrohr mit 1½ Mol. frisch geglühtem KF-Pulver innerhalb 4—5 Stdn. auf 320°, so entsteht neben einer Verb. von SbF_5 mit KF fast ausschließlich NOF, das als weißes Kondensat erhalten wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 325—37. 13/6. [1/5.] Danzig. Anorgan. u. elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Francis Jones, *Einwirkung von Selen und Tellur auf Arsen- und Antimonwasserstoff.* (Chem. News **98**. 13—14. 10/7. — C. **1907**. II. 1388.) FRANZ.

Digitized by Google

C. F. O. Meisenbach, *Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums.* Die Verss. wurden mit einem großen ROWLAND-schen Konkavgitter ausgeführt. Die untere Kohle wurde mit einer tiefen mit Calciumchlorid gefüllten Bohrung versehen; die Strahlen wurden mittels einer Kaliumdichromatlsg. filtriert. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen mitgeteilt. Von den beobachteten Bandengruppe lassen sich vier nach der DESLANDRES-schen Formel darstellen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 258—70. Juli.) SACKUR.

A. Recoura, *Über kolloidales Bariumsulfat.* Sehr beständige kolloidale Lsgg. von Bariumsulfat erhielt der Verf. durch doppelte Umsetzung in reinem *Glycerin.* Man kann die Glycerinlsg. mit sehr viel W. verd., ohne das Ausfallen des Nd. zu bewirken. Diese Methode der *Darst. kolloidaler Lsgg.* ist allgemein anwendbar wegen der großen lösenden Kraft von Glycerin u. wegen seiner der B. kolloidaler Körper günstigen Wrkg.

Ganz frei von Elektrolyten erhält man die kolloidale Lsg. des $BaSO_4$, wenn man eine Lsg. von H_2SO_4 (1 Mol.) in reinem Glycerin (6 l) mit Bariumäthylat neutralisiert (Indicator Lackmus) und diese Lsg. von $BaSO_4$ in Glycerin mit dem 10-fachen Vol. W. verd. Die so erhaltene Lsg. bleibt 1 Tag klar und setzt nach 3—4-tägigem Stehen beim Erwärmen sofort flockiges, resp. krystall. $BaSO_4$ ab. Alle Metallsalze, in äquival. Menge in $^1/_{10}$-n. Lsg. zugesetzt, rufen Abscheidung von $BaSO_4$ hervor, mit Ausnahme der Ba-Salze u. des $HgCl_2$, ebenso fällen die mehrbasischen SS. unmittelbar (mit Ausnahme der Borsäure), die einbasischen SS. nach und nach, Essigsäure ist ohne Wrkg. Die Ggw. von Ba-Salzen in der kolloidalen Lsg. erhöht deren Beständigkeit, z. B. läßt sich eine Lsg., die 2 Mol. $BaCl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ auf 1 Mol. $BaSO_4$ enthält, 14 Tage bis 4 Wochen aufbewahren. Viele Elektrolyte, welche die Gerinnung der reinen kolloidalen Lsg. hervorrufen, sind, wenn sie Ba-Salze einschließt, ohne Wrkg., so die Salze einbasischer SS.; dagegen fällen unmittelbar die Salze mehrbasischer SS., selbst diejenigen, deren Ba-Salze unter den Versuchsbedingungen l. sind (außer den Boraten). Diesem Verhalten der Ionen mehrbasischer SS. entsprechend, rufen auch Bariumthiosulfat u. Bariumferrocyanid im Gegensatz zu den Ba-Salzen mit einbasischer S. die Fällung hervor. — Kolloidale Lsgg. von $BaSO_4$ entstehen auch durch doppelte Umsetzung von Ba-Salzen und Metallsulfaten in Glycerinlsg.; nur aus Lsgg. von H_2SO_4 und $BaCl_2$ fällt sofort ein Nd. heraus. Die Umsetzung ist mehrfach mit einem Farbenwechsel verknüpft, z. B. bei $CuSO_4$ und $BaCl_2$ entsteht zuerst die grüne Farbe des $CuCl_2$; bei $CoSO_4$ und $BaCl_2$ wird die rosafarbige Lsg. des $CoCl_2$ beim Erhitzen blau, beim Abkühlen wieder rosafarbig, ohne sich zu trüben. Diese elektrolythaltigen kolloidalen $BaSO_4$-Lsgg. sind nach dem Verdünnen mit W. weniger haltbar als die oben beschriebenen reinen; sie werden durch einen Überschuß von Ba-Salz haltbarer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1274—76. [15/6.*].) BLOCH.

C. Auer v. Welsbach, *Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente.* Aus Beobachtungen am Funkenspektrum hatte der Vf. die Überzeugung gewonnen, daß das sogenannte Ytterbium aus zwei verschiedenen Elementen bestehe. Auch hatte er beobachtet, daß beim Fraktionieren der Doppelammoniumoxalate ein Bestandteil des Ytterbiums in den leichter löslichen Fraktionen angereichert wurde, während schwerer lösliche Doppelsalze, die wenig Erbium enthalten und zwischen den farblosen ytterbium- und den erbiumreichen Fraktionen stehen, durch genügend fortgesetztes Fraktionieren abgeschieden werden konnten. Diese Fraktionen nahm Vf. in Arbeit. Er erhielt nach vielem Fraktionieren eine hauptsächlich Ytterbium enthaltende Mutterlauge I und eine ein sehr schwach rosa gefärbtes Oxalat liefernde

Digitized by Google

Mutterlauge II. In allen Fraktionen fand sich außerdem eine kleine Menge zinnähnlicher Elemente, über die später berichtet werden soll. Im Funkenspektrum des reinen, aus dem Oxalat der Mutterlauge II dargestellten Oxyds traten alle Ytterbiumlinien mit großem Glanze auf, noch stärker in den schwach rosa gefärbten Fraktionen, die sich an die Mutterlauge II anreihten. Es wurde die Fraktionierung mit den Doppeloxalaten fortgesetzt, das überschüssige Ammoniumoxalat durch Krystallisieren entfernt. Die einzelnen Phasen des Arbeitsvorganges können hier nicht wiedergegeben werden. Dem Vf. gelang es jedenfalls, zwei Elemente, von denen das eine Yb II keine der charakteristischen Linien von Yb I mehr enthielt, zu isolieren. Zur schärferen Identifizierung photographiert Vf. die Funkenspektren u. fand, daß die Trennung noch nicht weitgehend genug erfolgt war; leider waren die neuen Bemühungen nicht erfolgreich, doch muß berücksichtigt werden, daß die photographische Prüfungsmethode außerordentlich empfindlich ist. Für die neuen Elemente schlägt der Vf. vor, die Namen *Aldebaranium* mit dem Zeichen Ad, u. zwar für das an das Thulium oder Erbium sich anschließende, in der Abhandlung mit Yb II bezeichnete, u. für das letzte in der Reihe der seltenen Erden stehende, mit Yb I in der Abhandlung bezeichnete die Benennung *Cassiopeium* u. das Zeichen Cp anzunehmen.

Chemisch sind die Elemente nicht voneinander zu unterscheiden, sie bilden beide ein Sesquioxyd, von dem sich alle nicht gefärbten Salze ableiten. Die At.-Geww. sind Ad 172,90, Cp 174,23.

Vf. berichtet noch über die Aufnahme der Funkenspektren mit seinen Funkenapparaten, die mit rotierenden Platinpolen arbeiten, auf der Anwendung des Öffnungsfunkens beruhen u. es ermöglichen, die Spektren der Elemente rein von den Linien der Polsubstanz und der Luft zu erhalten. Die Funkenspektren der beiden neuen Elemente sind relativ linienarm, jedoch sehr glänzend. Das Cp-Spektrum erinnert etwas an das des Ba, hat außerdem zwei hellstrahlende Banden im Grün u. Blau. Das Spektrum des Ad ist sowohl im optischen als auch im ultravioletten Teile weit linienreicher als das des Cp. Zur Erzeugung des Spektrums diente ein Rowland'sches Konkavgitter älterer Art. Der Arbeit sind Wellenlängentafeln u. Bromsilberdrucke der Funkenspektren angeschlossen. (Monatshefte f. Chemie **29**. 181—225. Februar. [19/12.].) Meussek.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms VI. Über mehrkernige Chromsalze.* a) Dioldichromsalze. Die Entstehungsweise u. die Konstitutionsbest. dieser Salze ist schon früher erörtert worden (vergl. Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 261; C. **1908**. I. 333). Zur Darst. kann man von dem cis-Hydroxoaquodithionat $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix}\right]S_2O_6$ und auch von den Hydroxobisaquosalzen $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]Br_2$ oder $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\OH\end{matrix}\right]J_2$ ausgehen. Diese verlieren beim Erhitzen W. unter B. der Diolsalze. Das Dioldichrombromid entsteht auch bei Einw. von Pyridin auf die wss. Lsg. des Cisdibisaquobromids $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}O_2H_4\\O_2H_4\end{matrix}\right]Br_3$. Das Salz krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. W. in blauvioletten Kryställchen, die in W. mit rotvioletter Farbe l. sind; die Lsg. reagiert neutral; verändert sich auf Zusatz von Mineralsäure nicht. Das Dioldichrombromid $[Cr_2(OH)_2\,en_2]Br_4$, ergibt nach Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ durch den ersten Tropfen Kali eine Abscheidung von Ag_2O im Gegensatz zum Hydroxobromid.

b) Hexoltetrachromsalze nennt Vf. Salze folgender empirischer Zus. $Cr_2O_2H_2\,en_2X_2$, die nach seiner Ansicht von der Grundform $[en_2\,Cr]X_3$ abzuleiten sind, indem Äthylendiamin durch Hydroxoreste $\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!Cr\,en_2\right)X$ ersetzt ist. Die

Digitized by Google

Verbb. gehören höchstwahrscheinlich dem Typus I. an. Die Salze sind von roter

Farbe und entstehen aus dem partiell entwässerten Chromalaun, welcher dann das Sulfat der komplexen Reihe bildet, in W. swl. und dadurch leicht zu reinigen ist. Es geht beim Behandeln mit kons. HCl in das Chlorid über, aus dem dann durch doppelten Umsatz die übrigen dargestellt werden. Bei der Spaltung der Salze mit kons. HCl entsteht Dichlorodiäthylendiaminchlorid in der cis-Form.

Diese roten, komplexen Salze sind nach ihrer Zus., ihren Eigenschaften, nach dem Verlauf des Abbaues den JÖRGENSENschen Rhodosalzen verwandt, deren Formulierung nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht aufrecht erhalten werden kann.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit **W. Vorster** u. **R. Stern**.) a) Tetraäthylendiamindioldichromsalze (II.). 1. *Bromid* $[Cr_2(OH)_2\,en_4]Br_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$. Darst. aus Bromobisaquobromid, $[Cr\,en_2(O_2H_4)Br]Br_2$, auf Zusatz von Pyridin zur wss. Lsg. Blauviolette Krystalle. II. Darst. aus Cishydroxobisaquobromid durch Erwärmen auf 100—120°. 2. *Jodid*, $[Cr_2(OH_2)en_4]J_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$. Darst. durch Zusatz einer kons., wss. Lsg. von KJ zu einer gesättigten Lsg. des vorigen. Blauviolette, ll. Nädelchen.

b) Hexaäthylendiaminhexoltetrachromsalze. 1. Man stellt durch Einw. von Äthylendiaminmonohydrat auf teilweise entwässerten Chromalaun das swl. rohe Sulfat der Hexoltetrachromreihe dar, daraus durch HCl das Chlorid, daraus durch doppelten Umsatz die übrigen. — *Hexoltetrachromsulfat*, $[Cr_4O_2H_6\,en_6](SO_4)_3$, rotes Pulver. — *Chlorid*, $[Cr_4(OH)_6\,en_3]Cl_6 \cdot 6H_2O$. B. aus dem Sulfat mit wenig W. und kons. HCl. In W. mit roter Farbe ll. Nädelchen. Die wss. Lsg. schlägt beim Kochen bald nach Violett um. Durch HCl entsteht in einigen Tagen Cisdichlorochlorid als Abbauprod. — *Bromid*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]Br_6 \cdot 4H_2O$. Darst. aus der wss. Lsg. des Chlorids mit NH_4Br, kleine, rote Nädelchen, die in W. l. sind. — *Jodid*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]J_6 \cdot 4H_2O$. B. aus dem Chlorid durch NH_4J. Kleine, in W. wl. Nädelchen. — *Quecksilberjodiddoppelsalz des Jodids*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]J_6 \cdot 2HgJ_2 \cdot 8H_2O$. B. aus der wss. Lsg. des Jodids mit quecksilberjodidhaltiger Jodwasserstoffsäure. Blaßrötlichgelber Nd. — *Rhodanid*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6]\,(SCN)_6 \cdot H_2O$. B. aus dem Chlorid und wss. Rhodankaliumlsg., rote, in W. wl. Nadeln. — *Nitrat*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](NO_3)_6 \cdot 6H_2O$. B. aus dem Chlorid mit kons. HNO_3 rote, in W. ll. Nädelchen. — *Sulfat*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](SO_4)_3 \cdot 10H_2O$. Darst. aus dem rohen, in verd. Schwefelsäure gel. Sulfat durch NH_3, mkr., in W. swl. Nädelchen. — *Dithionat*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](S_2O_6)_3 \cdot 7H_2O$. Roter, in W. swl. Nd. — *Chromat*, $[Cr_4(OH)_6\,en_6](CrO_4)_3 \cdot 5H_2O$. B. aus dem Chlorid durch Kaliumchromat, bräunlichroter, in W. swl. Nd. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 272—96. 13/6. [14/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zur Stereochemie des Chroms VII. Über gemischte Luteosalze.* Es werden gemischte Luteosalze des Chroms u. Kobalts beschrieben. Bei deren Unters. wurde festgestellt, daß sie nur in einer Form entstehen, gleichgültig ob sie aus Cis- oder Transdiacidosalzen des Cr entstanden sind. Auch wenn man dasselbe Diamin einführt, entstehen immer nur dieselben Verbb. Zur Charakterisierung der Salze hat Vf. die Löslichkeiten bestimmen lassen; die hinter der Formel angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Gehalt der gesättigten Lsg. an wasserfreiem Salz bei 16°.

Zwei neue Beispiele von Koordinationsisomerie bei gemischten Luteosalzen des Cr und Co stellen Salze nach folgenden Gleichungen dar:

Digitized by Google

1. $[Cr\,en_2\,pn]Br_3 + [Co(C_2O_4)_3]K_3 = [Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3] + 3KBr$,
2. $[Co\,en_2\,pn]Br_3 + [Cr(C_2O_4)_3]K_3 = [Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] + 3KBr$.

Das Salz nach Gleichung 1 ist grün, das nach 2 silbergrau. Beide können durch HBr wieder in die Luteobromide rückverwandelt werden. Analoge, isomere Doppelcyanide existieren ebenfalls.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit **Th. Gassmann** und **H. Pietsch**.) a) **Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze** (pn = Propylendiamin, en = Äthylendiamin). *Bromid*, $[Co\,en_2\,pn]Br_3 \cdot 3H_2O$ (15,55%). Darst. aus saurem Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, das man durch Erhitzen auf 100° säurefrei macht, dann in 2 Portionen mit Propylenmonohydrat erhitzt. Braunstichig, prismatische, in W. ll. Nadeln. — *Jodid*, $[Co\,en_2\,pn]J_3 \cdot 3^1/_2H_2O$ (4,0%). Braunstichig-goldgelbe Nadeln. — *Rhodanid*, $[Co\,en_2\,pn](SCN)_3$ (1,20—1,18%). Gelbe Kryställchen. — *Trioxalatokobaltiat*, $[Co\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$, grüne Kryställchen. — *Trioxalatochromat*, $[Co\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4^1/_2H_2O$, silbergraue Kryställchen. — *Hexacyanokobaltiat*, $[Co\,en_2\,pn][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$, goldgelbe Kryställchen. — *Hexacyanochromiat*, $[Co\,en_2\,pn][Cr(CN)_6] \cdot 4H_2O$. Glänzende, gelbe, in W. fast unl. prismatische Nadeln.

b) **Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze**, $[Cr\,en_2\,pn]X_3$. — *Bromid*, $[Cr\,en_2\,pn]Br_3 \cdot 3H_2O$. B. aus dem Rhodanid oder Jodid durch KBr. Gelbe, in W. ll., sternförmig gruppierte Nädelchen. — *Jodid*, $[Cr\,en_2\,pn]J_3 \cdot 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. — *Rhodanid*, $[Cr\,en_2\,pn](SCN)_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. Gelbe, in W. ll., verfilzte Nädelchen. — *Trioxalatochromiat*, $[Cr\,en_2\,pn][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4^1/_2H_2O$, in W. swl., grau-silberne Blättchen.

Trioxalatokobaltiat, $[Cr\,en_2\,pn][Co(C_2O_4)_3] \cdot 4^1/_2H_2O$. Grüne Nadeln. — *Hexacyanochromiat*, $[Cr\,en_2\,pn][Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Gelbe, in W. swl. Kryställchen. — *Hexacyanokobaltiat*, $[Cr\,en_2\,pn][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Gelbe, in W. swl. Krystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 297—316. 13/6. [14/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

P. Pfeiffer, *Zusammenstellung der Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen.* Vf. stellt die bisher bekannt gewordenen isomeren Chromsalze zusammen, man kennt bisher 29. Er verteilt die Verbb. nach WERNERscher Systematik auf die 5 Klassen: I. Koordinationsisomerie u. Koordinationspolymerie. II. Hydratisomerie u. Hydratpolymerie. III. Ionisationsmetamerie. IV. Stereoisomerie. V. Isomerie der zweikernigen Rhodo- u. Erythrosalze. Bei den Salzen finden sich Angaben über Krystallgestalt und Farbe und die Literaturangaben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 317—24. 13/6. [14/4.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

K. Jablczyński, *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Zersetzung des Chromchlorürs am Platinblech.* Vf. hatte die Zers. des Chromchlorürs am platinierten Platinblech, welche in der Umsetzung: $2Cr'' + 2H^{\cdot} = 2Cr''' + H_2$ besteht, im Sinne der von A. NOYES und W. WHITNEY aufgestellten und von W. NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 52; C. **1904**. I. 853) entwickelten Diffusionstheorie der Rkk. in heterogenen Systemen untersucht. Die genannte Rk. verlief in saurer Lösung in dem Temperaturintervall von 25—55° nach der logarithmischen Gleichung: $0{,}4343\,k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{W - w_1}{W - w_2}$, in welcher w_1 u. w_2 — die Volumina des in den Zeitaugenblicken t_1 u. t_2 u. W — das Gesamtvolumen des entwickelten Wasserstoffs bedeuten. Ihr Verlauf stellte einen einfachen Diffusionsvorgang dar, wofür folgende Tatsachen angeführt werden: 1. die Geschwindigkeitskonstante k der Rk. nahm mit der Rührgeschwindigkeit n der Legg. zu, wobei für den Expo-

Digitized by Google

nenten β der Gleichung: $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^\beta$ der Wert 0,85 gefunden wurde. — 2. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante, d. h. ihr prozentischer Zuwachs pro 1°, ergab sich in dem Temperaturintervall von 25—55° zu 2,75%, d. h. identisch mit dem Temperaturkoeffizienten reiner Diffusionsvorgänge (2,6—2,7%). — 3. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde durch Zusätze von Nichtelektrolyten (A. und Rohrzucker), ebenso wie im Falle reiner Diffusionsvorgänge, stark vermindert. Für diese letzteren Vorgänge hatte ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 55) die Beziehung: $D = D_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} m\right)^2$ aufgestellt, in welcher D_0— die Diffusionsgeschwindigkeit in reinem W., m— die Menge des zugesetzten Nichtelektrolyten in Molen pro Liter u. α— eine Konstante = 1,2—1,33 ist. Denselben Wert der Konstante α = 1,22 hatte Vf. für die Beeinflussung seiner Reaktionsgeschwindigkeit durch Alkoholzusätze gefunden.

Weiter konnte Vf. für obige Rk. die von DRUCKER beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen der Reaktionskonstante und dem Flüssigkeitsvolumen bestätigen. Außerdem berechnete er die Dicke der ruhenden, an der festen Phase haftenden Lösungsschicht zu 0,051 mm.

Im zweiten Teil seiner Unters. studierte Vf. den Einfluß der Konzentrationen der HCl und des $CrCl_2$ wie auch der Zusätze von KCl, $CaCl_2$ und $CrCl_3$ auf den Verlauf der Rk. Entgegengesetzt dem Befunde, daß die studierte Rk. einen einfachen Diffusionsvorgang darstellt, wurde gefunden, daß einerseits durch Steigung der Konzentration von HCl ebenso wie durch Zusätze von KCl und $CaCl_2$ — die Rk. beschleunigt, dagegen durch steigende Konzentrationen des $CrCl_2$ u. $CrCl_3$ verzögert wird. Eine Erklärung dafür sucht Vf. in der Annahme, daß $CrCl_3$ mit $CrCl_2$ eine doppelte Verb. eingeht, die langsamer diffundiert als ihre beiden Komponenten. Zusätze von $CrCl_3$ oder Erhöhung der $CrCl_2$-Konzentration vergrößern die Menge dieses Doppelsalzes, — dagegen durch Zusätze von HCl, KCl und $CaCl_2$ soll es zersetzt werden.

Zuletzt hatte Vf. noch die Wrkg. der Gifte HCN, H_2S, CO, J u. $HgCl_2$ studiert. Von diesen waren J und $HgCl_2$ ohne Wrkg. Am kräftigsten wirkte H_2S, indem es schon in einer $^1/_{5000}$-n. Lsg. die Wirksamkeit der Platinbleche auf die Hälfte herabsetzte. HCN bewirkte dasselbe erst in einer $^1/_{250}$-n. Lsg. Im allgemeinen war die Wrkg. dieser Gifte auf das Platinblech unvergleichlich schwächer als auf das kolloidale Platin, was der Ggw. freier HCl zugeschrieben wird.

Schließlich versucht Vf., das Wesen der beschleunigenden Wrkg. des Platinbleches auf die Zers. des $CrCl_2$ folgendermaßen zu deuten. Die von selbst verlaufende Rk. soll zu folgendem Gleichgewicht: $Cr'' + H' \rightleftharpoons Cr''' + H$ führen, das sich momentan einstellt. Dagegen die darauffolgende Vereinigung der Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekeln: $2H = H_2$ soll ein langsames Tempo haben. Das Platinblech adsorbiert große Mengen des atomistischen Wasserstoffs u. infolge der erhöhten Konzentration desselben begünstigt dessen Umwandlung zu Wasserstoffmolekeln. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 398—401; Abhandl d. Krakauer Akad. **48**. A. 75—106. 25/7. [4/5.*] Heidelberg. Univ.-Lab. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

J. Wolff, *Beitrag zum Studium der künstlichen Peroxydiastasen.* Das vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 781—73; C. **1908**. I. 1873) beschriebene künstliche Ferment (*Ferrocyanid des kolloidalen Eisens*) verhält sich in seinen wesentlichen Funktionen wie ein natürliches Enzym. Wie dieses zeigt es bei der Aktivierung der Oxydationswrkg. des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber Pyrogallol (Purpurogallinbildung) in bestimmten Grenzen eine Proportionalität zwischen Menge und Wrkg. (Vermehrung des durch Wägung ermittelten Purpurogallinniederschlags).

Digitized by Google

Die Wrkg. ist nicht mehr proportional bei höheren Konzentrationen des Kolloids und wird zuletzt Null. In gleicher Weise zeigt sich bei gleichbleibender Fermentmenge die Purpurogallinbildung abhängig von der Quantität des Wasserstoffperoxyds. Spuren von Eisen- und Kupfersulfat hemmen die Reaktion, Mangansulfat hat keinen merklichen Einfluß. Sehr geringe Mengen von Schwefelsäure verzögern und vermindern die Oxydationswrkg. bedeutend. $MgSO_4$, NaCl, Na_2HPO_4 sind ohne Einfluß. KH_2PO_4 wirkt hemmend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1217—20. [9/6.*].)
GUGGENHEIM.

J. Wolff und **E. de Stoecklin**, *Vergleichende Wirkungsweise einiger Eisenverbindungen und Peroxydasen in der Katalyse der Jodwasserstoffsäureoxydation durch Wasserstoffperoxyd.* Das bei anderen Rkk. katalytisch wirkende Ferrocyanid des kolloidalen Eisens hat keine Wrkg. auf die Oxydation der HJ durch H_2O_2. Hingegen wird diese sichtbar beeinflußt durch das Sulfocyanid des kolloidalen Eisens, das seinerseits unfähig ist, auf die von Ferrocyanid des kolloidalen Eisens beeinflußbaren Oxydationen einen katalytischen Effekt auszuüben. Vff. glauben deshalb, die Aktivierung des H_2O_2 bei der Oxydation das HJ als spezifische Funktion eines besonderen Fermentes betrachten zu müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1415—17. [29/6.*].)
GUGGENHEIM.

P. Pascal, *Über eine Beziehung zwischen den magnetischen und chemischen Eigenschaften der komplexen Eisensalze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 231. 279. 862; C. **1908**. I. 1254. 1369. 2062.) Untersucht wurden die Lagg. von $FeCl_3$ (I.), *Kaliumferricyanid*, $K_6Fe_2Cy_{12}$ (II.), *Natriumferripyrophosphat*, $Na_8Fe_2(P_2O_7)_5$ (III.), *Natriumferrimetaphosphat*, $Na_6Fe_2(PO_3)_{12}$ (IV.), und eine noch nicht näher studierte, komplexe Salze enthaltende, ammoniakalische *Ferripyrophosphatlsg.* (V.); sämtliche Lagg. enthielten 2,85 g Fe pro l. Die magnetische Empfindlichkeit dieser Lagg. war bei der Versuchstemp. von 300° absol., diejenige des W. zu $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. angenommen, folgende:

I.	II.	III.	IV.	V.
$-1{,}20 \cdot 10^{-7}$	$-6{,}55 \cdot 10^{-7}$	$-2{,}39 \cdot 10^{-7}$	$-0{,}660 \cdot 10^{-7}$	$-3{,}71 \cdot 10^{-7}$

In analytischer Beziehung zeigten die Lagg. die nachstehenden Eigenschaften:

	I.	II.	III.	IV.	V.
NH_4HS . . .	Nd.	Entfärbung	Nd.	Nd.	Nd.
NaOH . . .	—	Nichts	Rotfärbung	Rotfärbung	Nichts
K_4FeCy_6 . .	—	—	Nichts	Blaufärbung	—

Zerstört man in einer dieser Lagg. den Ferrikomplex durch eine S., so beobachtet man, daß die Rückkehr zu den gewöhnlichen Ferrisalzen von einer Zunahme des Paramagnetismus begleitet ist. Es dürfte hieraus folgen, daß in dieser Familie von komplexen Verbb. des gleichen Typus die Abnahme der chemischen Eigenschaften des Fe in analytischer Beziehung von einer parallelen Abnahme seiner Eigenschaften in magnetischer Hinsicht begleitet ist. — Diese Lagg. zeigen, wie das W., die Erscheinung der magnetischen Drehungspolarisation. Ferner besitzt das Ferrimetaphosphat und vor allem das Ferripyrophosphat die Erscheinung der magnetischen Doppelbrechung, die dem $FeCl_3$ in den angewandten Verdünnungen zu fehlen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 56—58. [6/7.*])
DÜSTERBEHN.

Livio Cambi, *Über die Ferrinitrososulfüre.* Gegenüber den Veröffentlichungen von BELLUCCI und CESARIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 548; vgl. S. 21) stellt Vf. die Ziele und Ergebnisse seiner eigenen Unterss. (Atti R. Accad.

Digitized by Google

dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 546; **17**. I. 205; C. **1908**. I. 103. 1447) zusammen. Nachdem erwiesen, daß wenigstens ein Teil des Eisens in den Nitrososulfüren als Ferrieisen anzunehmen ist, dreht sich jetzt nach Vf. die Hauptfrage um die Bindungsform des Stickstoffs in den Roussinschen Salzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 720—24. 6/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

Roth-Cöthen.

L. Pissarshewski, *Zur Frage über die Existenz verschiedener Modifikationen des gewöhnlichen grauen Silbers.* Bei den Bestst. der Gleichgewichtskonstante der Rk.: $Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$ wurden für dieselbe, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Zahlenwerte erhalten. Diese Tatsache führte Vf. zu dem Schlusse, daß bei der genannten Rk. verschiedene Modifikationen des gewöhnlichen *grauen Silbers* ausfallen. Deshalb hatte er zur Prüfung dieser Vermutung Messungen der Reaktionswärmen wie auch der EMKK. der Ketten: $Ag \mid Ag_2SO_4 \mid FeSO_4$, $Fe(SO_4)_3 \mid Pt$ ausgeführt. Da in beiden Fällen ebenfalls verschiedene Werte des Wärmeeffektes, sowie der Potentialunterschiede erhalten wurden, so wird dadurch die Existenz von mindestens zweier verschiedener Modifikation des grauen Silbers bewiesen. Verschiedene Werte der Reaktionswärme wurden nicht nur in wss. Lagg., sondern auch in gemischten Lösungsmitteln, wie z. B. in $^1/_1$-n. H_2SO_4, in 10,5% Mannitlsg. und in 23,7% wss. Glycerinlsg. beobachtet. Folglich ist die B. der verschiedenen Modifikationen des grauen Silbers bei der genannten Reaktion von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 367—76; Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 399—411. 25/7. [2/2.] Dorpat. Univ.-Lab.)

V. Zawidzki.

Edward Henry Rennie, Alfred J. Higgin und **William Ternent Cooke**, *Die Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure in Gegenwart von Metallnitraten in Rücksicht auf die Existenz von Hydraten in Lösungen.* Die Auflösung von Kupfer in Salpetersäure wird durch Zusatz von vielen Metallnitraten beschleunigt. Nur Kaliumnitrat zeigt eine sehr geringe, Rubidium- und Caesiumnitrat aber eine beträchtliche hemmende Wrkg. Diese Erscheinungen sind auf eine Bindung von W. oder HNO_3 seitens der anwesenden Salze zurückzuführen, geben also eine weitere Bestätigung der Ansicht, daß Verbb. zwischen Lösungsmittel u. gel. Substanz bestehen (vgl. hierzu Armstrong, Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 576; C. **1907**. II. 1471). In den einzelnen Gruppen von Nitraten nimmt die Beschleunigung mit den steigenden At.-Geww. der Metalle ab. Auch Kupfernitrat wirkt stark beschleunigend, so daß die Selbstbeschleunigung der Rk. zwischen Cu und HNO_3 nicht allein durch die B. von salpetriger S., sondern auch durch die steigende Konzentration des Kupfernitrats zu erklären ist. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 141 bis 142. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1162—71. Juni. Adelaide. Univ.)

Franz.

J. M. Bell und **W. C. Taber**, *Das Dreikomponentensystem — CuO, SO_3, H_2O — bei 25°.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. **11**. 632. 637; C. **1908**. I. 1923. 1924.) Die Vff. behandelten verschiedene Lagg. von *Cuprisulfat* mit *Cuprioxyd* oder *-hydroxyd* bei 25°. Der gleiche Endzustand trat ein, gleichviel ob sie einen Überschuß von geglühtem CuO oder von $Cu(OH)_2$ anwendeten, nur erforderte die CuO-haltige Lag. längere Zeit bis zum Gleichgewichtszustand als die $Cu(OH)_2$-haltige. Aus den Unterss. folgern die Vff., daß bei 25° kein bestimmtes basisches Kupfersulfat existiert; alle basischen Sulfate sind feste Lagg. Die Lagg. enthalten in Berührung mit diesen basischen Sulfaten SO_3 und CuO in äquivalenten Mengen u. zeigen alle geringe saure Rk. Bei 25° sind folgende Hydrate des $CuSO_4$ beständig: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zwischen dem Dampfdruck des W. bei 25° u. 8,5 mm; $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ zwischen Dampfdrucken von 8,5 und annähernd 4,5 mm; $CuSO_4 \cdot H_2O$ zwischen 4,5 mm und einem sehr niedrigen Dampfdruck, wahrscheinlich etwa 0,1 mm. Das wasserfreie

Digitized by Google

Salz $CuSO_4$ ist unterhalb dieses letzteren Dampfdruckes beständig. (Journ. of Physical Chem. **12**. 171—79. März. Bureau of Soils, U. S. Dep. of Agric. Washington, D. C.) BLOCH.

D. Avery, *Die Reduktion von Goldchlorid durch Kohle.* Holzkohle findet zum Ausfällen von Gold aus seiner verd. Chloridlsg. im Chlorierungs- und Cyanidprozeß Anwendung. Die Reduktion des Chlorids ist nicht auf okkludierte reduzierende Gase (H, CO, KW-stoffe etc.) zurückzuführen, sondern sie erfolgt auch durch reinste Holzkohle: $4AuCl_3 + 6H_2O + 3C = 4Au + 12HCl + 3CO_2$. Auch andere Metallsalze werden in dieser Weise reduziert. Die entstehende HCl wird von der Kohle hartnäckig zurückgehalten und ist durch einfaches Auskochen nicht entfernbar. Zur Feststellung der abgespaltenen HCl bestimmt man die Gewichtsabnahme von Calcitstücken, die man gleichzeitig mit der Kohle in die $AuCl_3$-Lsg. bringt. Erhitzen beschleunigt die Rk.

Zur Herst. möglichst reiner *Kohle* erhitzt man Cocosnußschalen einige Stunden stark in verschlossenen Tontiegeln, kocht dann 5—6 Stdn. mit HNO_3, wäscht dann einige Tage bis zur fast völlig neutralen Rk., trocknet an der Luft, zerkleinert und siebt die Stücke von 1—3 mm Durchmesser aus. Diese trocknet man im Exsiccator über H_2SO_4, dann über P_2O_5, erhitzt zur Rotglut im geschlossenen Pt-Tiegel und läßt über P_2O_5 erkalten. Die Erhitzung des Pt-Tiegels erfolgt in einer Muschel in oxydierender Atmosphäre, um die Absorption von H oder anderen reduzierenden Gasen zu vermeiden. Auf diese Weise dargestellte Kohle enthielt noch 0,15 bis 0,25% Feuchtigkeit und ca. 0,2% Asche. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 255—58. 31/3. [23/1.*].) HÖHN.

Organische Chemie.

K. Krasuski, *Über die Art der Anlagerung von Ammoniak an die organischen Oxyde von unsymmetrischer Struktur.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 155—74. — C. **1908**. I. 1257.) LUTZ.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole (reduzierbare Oxyde).* (Vgl. S. 389). 1. Die Rk. beschränkt sich auf die B. von W. und Aldehyd, ohne daß sich letzteres weiter oxydiert, und ohne daß das Reduktionsprod. des Oxyds katalysierend auf den A. wirkt. Dies ist der Fall beim Sb_2O_3, Sb_2O_5 u. Bi_2O_3, welche bei 360° durch die Alkoholdämpfe allmählich zu Metall reduziert werden. — 2. Die etwas leichtere Reduzierbarkeit des Oxyds hat eine teilweise Oxydation des Aldehyds zur entsprechenden S. oder zu W. und CO_2 zur Folge. HgO wird bei 150—250° durch die Alkoholdämpfe zu Hg reduziert, wobei Acetaldehyd und vor allem CO_2, aber keine Essigsäure gebildet wird. MnO_2 reagiert mit den Alkoholdämpfen bei 200° unter B. von Acetaldehyd und braunem Sesquioxyd, während bei 250° außerdem CO_2 und Essigsäure auftreten.

3. Häufig wird die Rk. dadurch wesentlich modifiziert, daß das Metall oder das niedere Oxyd, welches sich bei der Reduktion bildet, die primären Alkohole bei der Versuchstemp. katalytisch zers. Diese katalytische Zers. gewinnt mit der Zeit die Oberhand über die erste Rk. NiO, CoO, PbO_2, Pb_3O_4, PbO, Cu_2O und CuO werden durch die Alkoholdämpfe bei 350° rasch zu fein verteiltem Metall reduziert, welch letzteres alsdann den Alkohol in Aldehyd und H spaltet. Eine gleichzeitige B. von Essigsäure ist bei den Kupferoxyden anfangs nicht wahrzunehmen, wohl aber bei den Nickel- und Bleioxyden. Mn_2O_3 wird bei 350° durch die Alkoholdämpfe unter B. von Aldehyd und CO_2 zu MnO reduziert, welch letzteres den A.

Digitized by Google

alsdann in Aldehyd und H zerlegt. WO_3 geht in analoger Weise unter B. von Aldehyd, CO_2 und Essigsäure in blaues Oxyd über, welches den A. energisch in Äthylen und W. spaltet. — Gewisse Oxyde bilden unter dem Einfluß der Alkoholdämpfe niedere, nicht weiter reduzierbare Oxyde, die den Alkoholen gleichzeitig H und W. entziehen. UO_3 liefert bei 340° Aldehyd und CO_2 und geht dabei in UO_2 über, welches sowohl Aldehyd und H, als auch Äthylen und W. bildet. V_2O_5 geht unter B. von Aldehyd, CO_2 und Essigsäure in V_2O_3 über, welches den A. zum Teil in Aldehyd und H, zum Teil in Äthylen und W. zerlegt.

4. Unter den durch die Alkoholdämpfe reduzierbaren Oxyden vermögen mehrere die Alkohole katalytisch zu zers. Ferrioxyd entzieht z. B. den Alkoholdämpfen bei 340° W. unter B. von Äthylen und geht dabei in FeO u. Fe über. Letzteres wirkt sofort H-entziehend u. bildet Aldehyd, während der H das noch vorhandene Fe_2O_3 rasch reduziert. Cadmiumoxyd, welches bei 340° durch die Alkoholdämpfe nur sehr langsam unter CO_2-Entw. zu Metall reduziert wird, ist ein ziemlich wirksamer H-entziehender Katalysator. Das gleiche ist der Fall beim SnO. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 16—18. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Orlow, *Über die katalytische Oxydation des Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohols und der Amylalkohole.* Vor kurzem hat der Vf. die katalytische Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd studiert und einen besonderen App. dazu vorgeschlagen. In gleicher Weise sind in der vorliegenden Arbeit der Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol und die Amylalkohole untersucht werden. — Durch den in geeigneter Weise erwärmten A. wird trockne Luft gesaugt; das Gasgemisch leitet man über erhitzte, frisch reduzierte u. in eine Verbrennungsröhre gesteckte Kupfernetze als Kontaktsubstanz. Es wurden hauptsächlich die Bedingungen ermittelt, bei denen die Oxydation des A. unter Selbsterglühen der Kontaktmasse vor sich geht. — In den gasförmigen Prodd. der Rk. finden sich hauptsächlich CO, CO_2 u. KW-stoffe gesättigten u. ungesättigten Charakters. Außerdem entstehen als Hauptprodd. Aldehyde, welche sich zumeist in den Wasserkondensatoren ansammeln. Ferner bildet sich ein auf der wss. Schicht schwimmendes Öl, das hauptsächlich aus nichtoxydiertem Alkohol, Aldehyd und geringen Mengen von Ketonen besteht (für den Propyl- und Isobutylalkohol Aceton, für die Amylalkohole Methyläthylketon). — Die Ausbeute an Aldehyd geht bis zu 66% (für A.).

Bestimmt man diejenigen Luftmengen, welche für die Oxydation unter Selbsterglühen der Kontaktmasse nötig ist, so zeigt sich, daß für Propylalkohol die theoretische Luftmenge genügt, für Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol jedoch eine weit größere notwendig ist. Der Grund hierzu muß darin gesucht werden, daß neben dem exothermen Oxydationsprozeß eine wärmeverbrauchende Rk. verläuft: der Zerfall der Alkohole in W. u. ungesättigte KW-stoffe. Diese Rk. macht sich bei dem Propylalkohol wenig, bei den anderen Alkoholen stark bemerkbar. Deshalb ist bei ihnen ein Überschuß von Luft nötig, welche ihre weitgehende Oxydation zu CO_2 und CO befördert; dadurch wird die nötige Wärmemenge für das Selbsterglühen des Kontaktmittels erzeugt.

Die Gewinnung von *Acetaldehyd* ist nach der Kontaktmethode vollkommen möglich. Bei der Oxydation von Isobutyl- u. Amylalkohol kann man die Ausbeute auf 50% bringen. In dem letzteren Fall weisen die Oxydationsprodd. einen scharfen Geruch und bedeutende Flüchtigkeit auf und würden zu Desinfektionszwecken und zur Denaturierung des A. zu verwenden sein. — Die Ergebnisse der einzelnen Verss. sind vom Vf. in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 203—17. 6/6. Kostroma. Chem. Lab. der Techn. Schule.) LUTZ.

Digitized by Google

I. Zeltner, *Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 381—91. — C. **1908**. I. 2017.) LUTZ.

C. Van Rossem, *Das System: Chloral und Wasser.* (Vergl. Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 257; C. **1908**. I. 2124.) *Reines Chloral* schm. bei —57,5° u. sd. bei 740 mm und 97°. Durch Behandlung mit ZnO oder Kalk läßt sich ihm, entgegen den Angaben anderer Forscher, die HCl weder in der Wärme, noch in der Kälte vollkommen entziehen. Vom Chloral existieren drei Hydrate: 1. Ein *Semihydrat*, 1 Mol. H_2O auf 2 Mole Chloral, das sich sehr langsam aus den Komponenten bildet und in der Schmelze sehr langsam dissoziiert. Sein natürlicher F. liegt bei ca. 49°, die höchste erreichte Schmelztemp. ist 80°. 2. Das gewöhnliche *Monohydrat* kommt in zwei pseudosymmetrischen Modifikationen vor u. dissoziiert in der Schmelze langsam. Der natürliche F. ist 47,4°, die höchste erreichte Schmelztemp. ist 54°. 3. Ein *Heptahydrat*, 7 Mole H_2O auf 1 Mol. Chloral, besser vielleicht 6 Mole H_2O auf 1 Mol. Chloralhydrat, bildet sich sehr schnell und schm. vollkommen konstant bei —14°, ohne daß langsame Dissoziation störend eintritt. In den Kochlinien, in denen bei niedrigem Druck ein Maximum auftritt, kommt bei 740 mm Druck ein Minimum vor, während fl. Chloralhydrat sich nicht als besonderer Punkt ergibt. Die Dampfzuss. sind über der ganzen Linie sehr wenig von denen der Fll. verschieden. Auch im Entmischungsgebiet stimmt das Minimum mit der Zus. des Chloralhydrats nicht überein. (Ztsch. f. physik. Ch. **62**. 681—712. 2/6. 1908. [Dez. 1905.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

G. Ter Gazarian, *Über die orthobaren Dichten homologer Flüssigkeiten.* Wie früher festgestellt (Journ. de Chim. physique **4**. 140; C. **1906**. II. 105), ist für das *Acetonitril* u. das *Propionitril* die Differenz zwischen den Tempp. gleichen *Dichten* gleich der Differenz der *kritischen Temperaturen* beider Fll. Dieselbe Regel gilt für das *Pentan*, *Isopentan*, *Hexan*, *Heptan* u. *Oktan*, nicht aber für Alkohole und Äther, wie aus den von YOUNG und seinen Mitarbeitern gefundenen Zahlen abgeleitet wird. (Journ. de Chim. physique **6**. 492—99. 15/6. Genf. Lab. f. physik. Chem. d. Univ.) MEISENHEIMER.

E. Tannhäuser, *Monomethylester der d-Weinsäure*, $(CHOH)_2COOH \cdot HOOCH_3 \cdot H_2O$. Von L. KARCZAG gelieferte Krystalle (erhalten aus aktiver, wss. Lsg. $[\alpha]_D^{16,5} = +14,56°$), mit F. 76°, sind rhombisch-bisphenoidische Prismen, 0,8887 : 1 : 0,5570. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 183—84. 14/7. Berlin.) ETZOLD.

H. Kudielka, *Zur Kenntnis der α-Amino-n-capronsäure.* Der Vf. charakterisierte auf Veranlassung von SKRAUP die rac. α-Amino-n-capronsäure, $C_6H_{13}O_2N$, u. ihre opt.-akt. Komponenten genauer. Die Darst. erfolgte nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2381; **34**. 450; mit HAGENBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3764; C. **1900**. II. 844; **1901**. I. 171; **1902**. I. 29). Es lieferten 100 g Gärungscapronsäure 6 Tle., 100 Tle. synthetische n-Capronsäure 37 Tle. Aminosäure. Bei der Darst. aus der synthetischen S. kann von einer genauen Fraktionierung der bromierten S. abgesehen und die Fraktion, $Kp._{12}$ 136—147°, amidiert werden. Ihr F. ist 267° (korr. 275°) im offenen Röhrchen, 297° (308° korr.) im geschlossenen Röhrchen und hängt stark von der Dauer des Erhitzens ab. 100 Tle. W. von 23° lösen 1,16 Tle. — Das Cu-Salz, $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$, entsteht nicht beim Kochen der wss. Lsg. der Aminosäure mit Kupferoxyd, sondern beim Versetzen einer erwärmten gesättigten Lsg. der S. mit einer gesättigten Lsg. der äquivalenten Menge Kupferacetat; lichtblaue Blättchen; 100 Tle. W. von 23° lösen 0,00351 Tle. Ähnlich wurden dargestellt das Ni-Salz, $Ni(C_6H_{12}O_2N)_2$, grünlichblaue Blättchen, 100 Tle.

Digitized by Google

W. lösen bei 27° 0,02867 g, u. das Co-Salz, $Co(C_6H_{11}O_2N)_2$, rote Blättchen, 100 Tle. W. von 22° lösen 0,0212 Tle. Bei der Methylierung mit KOH, CH_3J und CH_2OH in stets alkal. Lsg. wurde ein Goldsalz, $C_6H_{20}O_2N \cdot AuCl_4$ (? Der Ref.), isoliert; gelbe Blättchen vom F. 142°. — Von den opt.-akt. Komponenten lösen 100 Tle. W. bei 23° 1,74 Tle. d-Säure und 1,74 Tle. l-Säure; ferner 0,00492 Tle. Cu-Salz der d-Säure, 0,00377 Tle. Cu-Salz der l-Säure. (Monatshefte f. Chemie **29**. 351—58. 25/5. [11/3.] II. Chem. Univ.-Lab. Wien.) BLOCH.

W. Brasch und **E. Friedmann**, *Eine neue Synthese des Isoleucins.* Die Synthese ist identisch mit der von F. EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1453; C. **1908**. I. 1970) veröffentlichten Methode. — Vf. weist auf die Analogie im Bau des Kohlenstoffskeletts des Isoleucins und des Parasaccharins, des gewöhnlichen Leucins, des PÉLIGOTschen Saccharins und des Isosaccharins, des Lysins und Metasaccharins hin. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 376—80. Juni. Berlin. 1. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

S. Tanatar, *Über Doppelverbindungen von Wasserstoffperoxyd mit organischen Substanzen.* Es wird zunächst auf Verbb. des H_2O_2 mit anorganischen Salzen hingewiesen, in denen dasselbe die gleiche Rolle spielt wie H_2O in den Krystallwasserverbb. Der Vf. konnte auch solche Prodd. aus organischen Substanzen und H_2O_2 darstellen und beschreibt einige der beständigeren: *Harnstoff* liefert die Verb. $CO(NH_2)_2 + H_2O_2$; große, ziemlich beständige Krystalle; nach 21 Tagen konnten noch 31,5%, nach 6 Monaten 15% H_2O_2 in ihnen konstatiert werden. — Auch Acetamid und Urethan geben ähnliche Verbb., doch sind sie weniger beständig. — *Succinamid* liefert die krystallinische Verb. $C_4H_6O_2N + H_2O_2$, welche sich ziemlich leicht zers. — Mit *Asparagin* erhält man eine amorphe, klebrige *Masse*, $HOOC \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2 + H_2O_2$. Nach 1 Monat enthält sie nur noch 4,65% H_2O_2 (soll 20,48%). — *Mannit* gibt die Verb. $C_6H_8(OH)_6 + H_2O_2$; amorphe, recht beständige Substanz. — Aus *Pinakon* u. H_2O_2 erhält man einen Sirup, $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot C(OH) : (CH_3)_2 + H_2O_2$. — Auch mit Parabansäure und Ammoniumoxalat gibt H_2O_2 Verbb.

Die vorstehenden Prodd. wurden dargestellt, indem man die organischen Substanzen mit dem $1^1/_2$-fachen der theoretischen Menge H_2O_2 (30%ig) versetzte u. die M. auf dem Wasserbad oder im Exsiccator über H_2SO_4 eindampfte. — Die Analyse der neuen Verbb. wurde durch Titration mittels wss. $KMnO_4$ ausgeführt. Ist die organische Substanz auch leicht veränderlich, so fügt man Titanreagens bis zur Gelbfärbung hinzu und titriert dann bis zum Verschwinden der Färbung. — Auch kann man die Analyse derart ausführen, daß man in einer wss. Lsg. der H_2O_2-Verb. das H_2O_2 durch Platinschwarz zerstört, von letzterem abfiltriert, eindampft u. die reine organische Verb. wägt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 376—80. 15/6. [11/2.] Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

H. Guillemard, *Untersuchung über die Tautomerie der Cyanderivate.* (Kurze Refl. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1907**. I. 669. 948. 1186; II. 392). Nachzutragen ist folgendes. Die beim Aufbewahren der *Carbylamine* auftretende Gelb- bis Rotfärbung ist auf eine geringe Verunreinigung mit Alkyljodid zurückzuführen. Zur Reinigung wird das Reaktionsprod. aus Alkyljodid und AgCN im Mörser mit Ä. mehrfach verrieben, die M. mit Ä. gewaschen und auf dem Wasserbade im Luftstrom auf 50° erhitzt. Hierauf wird die M. durch KCN und W. zersetzt und das abgespaltene Carbylamin über BaO getrocknet. Gefärbtes Carbylamin kann nur dadurch gereinigt werden, daß es von neuem mit AgCN vereinigt und die resultierende AgCN-Verb. in der angegebenen Weise mit Ä. verrieben wird. — **Einwirkung von Brom auf die Carbylamine:** Versetzt

Digitized by Google

man eine Lsg. von 5 g Äthylcarbylamin in der 20fachen Menge reinem Chlf. oder CS_2 tropfenweise mit 15 g Brom, so erhält man ein äußerst unbeständiges, hygroskopisches, an der Luft rauchendes *Dibromid*, $C_2H_5NCBr_2$, schwach gelbliche Nadeln, F. 52—55°, $Kp._{165}$ 100°, $Kp._{110}$ 93°, Kp. 145—147°, zers. sich etwas oberhalb dieser Temp., reizt die Augen sehr, zerfällt in Ggw. von W. in Äthylamin, CO_2 u. HBr.

Einwirkung der Metallcyanide auf die Carbylamine: Wie das Silbercyanid vereinigen sich auch das Kupfer-, Cadmium- und Nickelcyanid mit den Carbylaminen zu relativ beständigen Verbb., die unter dem Einfluß von Hitze ein Gemisch von Nitril und Carbylamin liefern, in dem die Nitrilmenge mit steigender Temp. rasch zunimmt. Mit Quecksilber- u. Kaliumcyanid bilden die Carbylamine anscheinend nur unbeständige Verbb., die sogleich unter B. eines Gemisches von Nitril und Carbylamin wieder zerfallen. — Eigenschaften des *Äthylcarbylaminpolymeren*, $(C_2H_5N)_2$: Gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl von schwachem Pyridingeruch, wl. in W., ll. in A., swl. in Ä., sl. in Bzl., explodiert beim raschen Erhitzen, geht beim vorsichtigen Erhitzen in Nitril über, vereinigt sich in Benzollsg. augenblicklich mit Brom zu einem in Bzl. unl. Bromid. Weit rascher als das Äthylcarbylamin polymerisiert sich das *Phenylcarbylamin*. Bei dem Vers., das Phenylcarbylamin mit Hilfe der AgCN-Verb. aus dem Reaktionsprod. von Chlf. auf Anilin und alkoh. Kalilauge zu isolieren, erhielt Vf. ein in braunroten Nadeln, F. 113°, swl. in W., ll. in A. u. Ä., krystallisierendes, geruchloses *Polymeres*, welches beim Erhitzen über seinen F. hinaus das Phenylcarbylamin regeneriert, bei längerem Aufbewahren sich aber weiter zu einer dunkel gefärbten, zähflüssigen Masse polymerisiert.

Bezüglich der Stereochemie des N in den Nitrilen und Carbylaminen ergibt sich aus folgendem der Satz, daß bei den Carbylaminen die Vorbedingung der Fünfwertigkeit des N die vorherige Sättigung des C ist. Leitet man in die CS_2-Lsg. des Äthyldibromcarbylamins H_2S oder HCl-Gas ein, so fällt *Äthyldibromcarbylammoniumbromid*, bezw. *Äthyldibromcarbylammoniumchlorid*, $C_2H_5 \cdot N(HBr)$: $C : Br_2$, bezw. $C_2H_5 \cdot N(HCl) : C : Br_2$, weiße, äußerst hygroskopische, an der Luft rauchende Krystallpulver, aus. Auch Alkyljodid scheint sich an das N-Atom des Äthyldibromcarbylamins anzulagern. Ferner zers. sich das Äthyldibromcarbylamin in Berührung mit absol. A. zu C_2H_5Br und dem *Bromhydrat des Äthylisocyanats*, $C_2H_5 \cdot N(HBr) : C : O$.

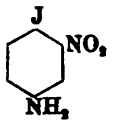
Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid: Vf. erhitzte ein Gemisch gleicher Gewichtsteile AgCN und Alkyljodid im Rohr 4 Stdn. auf 80, 100, 120, 140 und 160° und beobachtete hierbei, daß die sich bildende Nitrilmenge von der Reaktionstemperatur und der Natur des Alkyljodids abhängt; bei ein und derselben Temp. ist die Nitrilmenge um so größer, je kohlenstoffreicher das Alkyljodid ist. Das Hexyljodid lieferte keine faßbaren Mengen von Carbylamin, und auch nur wenig Nitril. Das *Benzylcarbylamin* isomerisiert sich bereits beim Sieden unter Atmosphärendruck mit der größten Leichtigkeit.

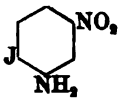
Thermochemie der Carbylamine. I. Verbrennungs- und Bildungswärmen der Carbylamine. *Methylcarbylamin*, CH_3NC, Kp. 59,5°, molekulare Verbrennungswärme 320,1, Bildungswärme —28 Cal. — *Äthylcarbylamin*, C_2H_5NC, Kp. 78,1°, Verbrennungswärme 480,1, Bildungswärme —24,7 Cal. — *Propylcarbylamin*, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C$, aus AgCN und n. Propyljodid bei Wasserbadtemp., Kp. 99,5°, Verbrennungswärme 638,9, Bildungswärme —20,2 Cal. — *Isobutylcarbylamin*, Kp. 110—111°, Verbrennungswärme 795, Bildungswärme —13 Cal. — *Isoamylcarbylamin*, Kp. 139—140°, Verbrennungswärme 948,15, Bildungswärme —2,85 Cal. — *Allylcarbylamin*, Kp. 98°, $D.^{17}$ 0,797, Verbrennungswärme 608,8, Bildungswärme —59,1 Cal. — *Benzylcarbylamin*, $Kp._{55}$ 93—94°, $Kp._{75}$ 105—106°, Kp. 198—200° unter teilweiser Isomerisierung, $D.^{15}$ 0,972, Verbrennungswärme 1045,35, Bildungs-

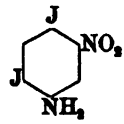
Digitized by Google

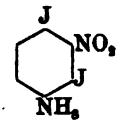
wärme — 49,45 Cal. — Aus diesen Werten ergibt sich, daß die *Cyanwasserstoffsäure* in thermochemischer Beziehung ein Carbylamin ist. — II. Verbrennungs- und Bildungswärmen der Argentoalkylcyanide: Zur Darst. der *Argentoalkylcyanide*, AgNC : CNR, kann man entweder die Sulfovinate bei möglichst niedriger Temperatur mit der äquimolekularen Menge AgCN·KCN zusammenschmelzen, oder die Carbylamine in alkoh. Lösung direkt auf AgCN einwirken lassen. Farblose, krystallinische Verbb. von starkem Carbylamingeruch, leicht dissoziierend, unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln, sll. in A. Durch sd. wss. Alkalien, starke SS. und Halogene werden die Argentoalkylcyanide zers.; in Ggw. eines Carbylaminüberschusses ist das Silber H_2S gegenüber maskiert. Beim Erhitzen liefern die Argentoalkylcyanide ein Gemisch von Nitril und Carbylamin. — *Argentomethylcyanid*, AgNC : $CNCH_3$, F. 75—76° (MAQUENNEscher Block), Verbrennungswärme 440,4, Bildungswärme aus den Elementen — 54,0, aus AgNC + CH_3NC + 7,0 Cal. — *Argentoäthylcyanid*, AgNC : CNC_2H_5, F. 96—97°, Verbrennungswärme 600,5, Bildungswärme aus den Elementen — 50,8, aus AgNC + C_2H_5NC + 6,9 Cal. — *Argentopropylcyanid*, AgNC : $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Verbrennungswärme 759,5, Bildungswärme aus den Elementen — 46,5, aus AgNC + C_3H_7NC + 6,7 Cal. — *Argentoisobutylcyanid*, AgNC : $CN \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Verbrennungswärme 916,4, Bildungswärme aus den Elementen — 40,1, aus AgNC + CNC_4H_9 + 5,9 Cal. — *Argentoisoamylcyanid*, AgNC : $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Verbrennungswärme 1071,0, Bildungswärme aus den Elementen — 31,4, aus AgNC + CNC_5H_{11} + 4,45 Cal. — *Cuproalkylcyanide:* Diese *Cuproalkylcyanide*, CuNC : CNR, werden durch Auflösen von CuNC in überschüssigem Carbylamin und Umkrystallisieren der M. aus A. erhalten. Farblose, krystallinische, leicht dissoziierende Körper, die im übrigen den Argentoalkylcyaniden gleichen. Das *Cuproäthylcyanid* bildet farblose, große Prismen ohne bestimmten F., das *Cupropropylcyanid* rhombische Tafeln, das *Cuproisobutylcyanid* rhombische Prismen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 311—432. Juli.)
DÜSTERBEHN.

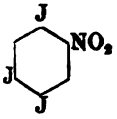
G. Körner und **Belasio**, *Jodierung des m-Nitroanilins mittels Kaliumjodid und -jodat.* (Vgl. S. 45.) 10 g m-Nitroanilin wurden in 100 ccm HCl gel., in eine Lsg. von 5 g KJO_3 in 1 l W. gegossen und nach dem Erhitzen auf 80—90° allmählich unter starkem Rühren mit 9 g Jod in 10 ccm 25%ig. KOH versetzt. Dabei entstehen die folgenden vier *Jodnitroaniline* in den unten angegebenen Verhältnissen:

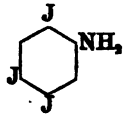

F. 142° (8%)

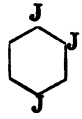

F. 160,4° (36%)

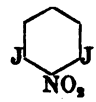

F. 149° (17%

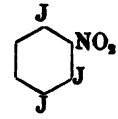

F. 125° (39%)

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

a) *Jodnitroanilin*, $C_6H_3J(NO_2)(NH_2)$, orangene Nadeln, F. 142°, die, ein Beweis für die Konstitution, bei Ersatz der Amidgruppe durch Jod, das von BRENANS (C. r. d. l'Acad. der sciences **135**. 178; C. **1902**. II. 580) beschriebene *Dijodnitrobenzol*, F. 109—110°, liefern und bei Einführung von H an Stelle der Amidgruppe das o-Jodnitrobenzol ergeben. Das mit der ber. Menge von Acetanhydrid bereitete *Acetylprod.*, grünliche Krystalle (aus A.), F. 136,5°, ist ebenso wie die Verb., F. 142°, selbst, isomorph mit dem entsprechenden Bromnitroanilin und Bromnitracetanilid.

Digitized by Google

b) *Jodnitroanilin*, $C_6H_2J(NO_2)(NH_2)$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 160,4°; ergibt bei Ersatz der Aminogruppe durch H p-Jodnitrobenzol. *Acetylprod.*, feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 199°. c) *Dijodnitroanilin*, $C_6H_2J_2(NO_2)(NH_2)$, rhombische oder hexagonale, hellgelbe Tafeln, F. 125°, bereits von BRENANS (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1504; C. **1904**. II. 319) beschrieben. *Acetylprodukt*, weiße, glänzende Prismen (aus A. + Ä.), F. 168°. d) *Dijodnitroanilin*, $C_6H_2J_2(NO_2)(NH_2)$, hellgelbe Nadeln, F. 149°; liefert bei Ersatz der Amidgruppe mit einem H-Atom ein Dijodnitrobenzol, F. 101°. 5 g der Dijodverb., in 200 g Ä. gel., werden mit wenigen Tropfen kons. H_2SO_4, nach dem Abkühlen mit etwas überschüssigem Äthylnitrit versetzt, rasch filtriert, mit Ä. gewaschen, in k. W. gel. und mit überschüssigem KJ behandelt. Dabei wurde ein *Trijodnitrobenzol*, $C_6H_2J_3NO_2$ (Formel I.), hellgelbe Nadeln (aus CS_2), F. 178°, fast unl. in A., Ä., Aceton, Chlf., CCl_4; nach Zusatz von 5 g der Trijodverb. zu 25 g $FeSO_4$ in 100 ccm W. wird mit überschüssigem NH_3 12 Stdn. erhitzt und so das *Trijodanilin*, $C_6H_2J_3NH_2$, lange, weiße Nadeln (aus A. + Ä.), F. 117,8° (Formel II.) erhalten. (*Acetylprodukt*, weiße Nadeln, F. 241,5°, wl. in A. und Ä.). Bei Ersatz der Amidgruppe durch H mittels $NaNO_2$ und absol. A. erhält man das bereits von KEKULÉ (LIEBIGS Ann. **137**. 165) aber rein erst von KÖRNER aus dem Dijodnitrobenzol, F. 109—110°, dargestellte *Trijodbenzol*, $C_6H_3J_3$ (Formel III.), weiße Nadeln (aus A.), F. 91,4°. Es läßt sich auch aus dem Dijodnitroanilin, F. 125° (s. o.), gewinnen, indem die Amidgruppe durch Jod ersetzt, die Nitrogruppe reduziert und die Amidgruppe durch H substituiert wird. Aus der Konstitution dieses Trijodbenzols ergibt sich die oben bereits gegebene Formel des Dijodnitroanilins, F. 149°, sowie der damit in Zusammenhang hergestellten Verbb. (Formeln I. u. II.). Bei der weiteren Jodierung des Jodnitroanilins, F. 142°, mit KJ + KJO_3 entstehen a) 65% des Dijodnitroanilins, F. 125° (s. o), u. b) 35% der Verb., F. 149°, der die angenommene, auf anderem Wege bereits erwiesene Konstitution zukommen muß, da auch die weiteren Jodierungsprodd. des p-Jod-m-nitroanilins das Jod in p-Stellung zur Amidgruppe enthalten werden.

1,2,3-Trijodbenzol, $C_6H_3J_3$. Darst. Dijodnitroanilin, F. 125°, wird mit mit H_2SO_4 angesäuertem, absol. A. und Amylnitrit unter dem Druck von einer $^1/_2$ Atmosphäre erhitzt. Das durch Dest. des Rk.-Prod. im Wasserdampfstrom erhaltene *Dijodnitrobenzol* (Formel IV.) von BRENANS (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1505; C. **1904**. II. 319), weiße Prismen, F. 114°, wird mittels $FeSO_4$ und NH_3 zum entsprechenden *Dijodanilin*, $C_6H_3J_2NH_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 122°, reduziert, dieses dann (10 g) in 200 ccm Ä. mit einigen Tropfen H_2SO_4 und etwas überschüssigem Äthylnitrit versetzt und die gebildete Diazoverb. in k. W. mit KJ behandelt. Das Trijodbenzol krystallisiert aus sehr kons. alkoh. Lagg. in langen, weißen Nadeln, aus Bzl. in weißen Prismen, F. 116°. — *1,2,4,5-Tetrajodbenzol*, $C_6H_2J_4$. B. Das Dijodnitroanilin, F. 149°, wurde in das bereits beschriebene Trijodanilin, F. 117,8°, übergeführt und dieses dann (5 g in 150 g Ä.) mit 2 g H_2SO_4 und bei 5° mit 5 g Äthylnitrit, sodann in wss. Lag. mit KJ behandelt. Kleine, etwas grünliche Prismen (aus Bzl.), beim Erhitzen im Vakuum sehr langsam in weißen Nadeln sublimierend, F. 254°. — *1,2,3,4-Tetrajodbenzol*, $C_6H_2J_4$. Im Dijodnitroanilin, F. 125°, wurde in üblicher Weise die NH_2-Gruppe durch J ersetzt, das so erhaltene *Trijodnitrobenzol*, $C_6H_2J_3NO_2$ (Formel V.), grünliche Nadeln (aus Essigsäure), bezw. weiße Prismen (aus CS_2), F. 137°, wurde (5 g) zu einer Lag. von 25 g $FeSO_4$ in 100 ccm W. gegeben und nach Zusatz von überschüssigem NH_3 12 Stdn. im sd. Wasserbade gehalten. Weiße Nadeln, $C_6H_2J_3NH_2$ (aus A.), F. 116,8°, die bei Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod das v-Tetrajodbenzol, weiße Prismen (aus CS_2), bezw. etwas grünliche Krystalle (aus Ä. + Essigsäure), F. 136°, leichter l. in A. und Ä. als das 1,2,4,5-Tetrajodbenzol, lieferten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 679—90. 6/6.].) ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

A. Angeli und **G. Marchetti**, *Über die Zersetzung einiger Silbersalze.* Vf. hat früher (vgl. A. ANGELI, „Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs", Sammlung chemisch u. chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1908. S. 13) gezeigt, daß das Na-Salz der *Nitrohydroxylaminsäure* sich nach dem Schema:

$$2NaON : NO_2Na = NaON : NONa + 2NaNO_2$$

in Natriumnitrit und -hyponitrit spaltet, während das entsprechende Ag-Salz: $AgON : NO_2Ag = AgNO_2 + NO + Ag$ in Silbernitrit, Stickoxyd und met. Ag zerfällt. Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenprod. AgON. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der *Benzolsulfohydroxamsäure.* Diese gibt in Ggw. von Alkalien ebenfalls Hyponitrit (neben dem Salz der Benzolsulfinsäure):

$$2C_6H_5SO_2NH(OH) = (NOH)_2 + 2C_6H_5SO_2H,$$

während das sehr unbeständige Ag-Salz sehr schnell, analog dem anderen Ag-Salz, zers. wird nach dem Schema:

$$AgON : SO(OAg)C_6H_5 = C_6H_5SO_2Ag + NO + Ag.$$

Auch das K-Salz des *Pernitrosocamphers* gibt mit $AgNO_3$ ein gelbes Ag-Salz der Formel $C_{10}H_{15}\cdot N_2O_2Ag$, das sich nach einigen Stunden schwärzt unter Metallabscheidung und B. einer *Verb.* der Formel $(C_{10}H_{15}O_2N_2)_2$, F. 168°, offenbar nach der Gleichung: $2C_{10}H_{15}O_2N_2Ag = (C_{10}H_{15}O_2N_2)_2 + Ag_2$. Weitere Unterss. sollen folgen, da diese Zerss. auch in biologischer u. therapeutischer Hinsicht Beachtung verdienen, indem gewisse Eigenschaften wohl in Beziehung zu der elektrischen Ladung stehen, die das Metallion verliert, um in den neutralen Zustand überzugehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 695—97. 6/6. Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

H. Brunner und **V. Vuilleumier**, *Über p-Aminophenolsulfosäure.* Entgegen der Annahme von BRUNNER und KRAEMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1867) entsteht p-Aminophenolsulfosäure auch (wenn auch in sehr geringen Mengen), wenn man Nitrobenzol allein mit H_2SO_4 auf 225° erhitzt, und in gleicher Weise wie Resorcin reagieren auch Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol, Glycerin, Mannit oder Glucose mit Nitrobenzol und H_2SO_4 unter B. von 4-Aminophenol-2-sulfosäure, ohne indes nebenbei einen dem Resorufin analogen Farbstoff zu bilden. Die B. der p-Aminophenolsulfosäure ist zurückzuführen 1. auf die Wanderung von einem Atom O des Nitrobenzols in p-Stellung, 2. auf die Reduktion des Nitrobenzolrestes durch die aus Phenolen und H_2SO_4 entwickelte SO_2. So entsteht bei Einw. von SO_2 auf Nitrobenzol allein (Erhitzen von Nitrobenzol mit Kohle und H_2SO_4 oder Hg und H_2SO_4) ebenfalls p-Aminophenolsulfosäure, mit Anilin gibt SO_2 (wieder C oder Hg + H_2SO_4 bis zur Entw. von SO_2) nur Sulfanilsäure. Nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3606; C. **1901**. I. 379) darf man deshalb annehmen, daß Nitrobenzol bei dieser Rk. zuerst zu β-Phenylhydroxylamin reduziert wird, dessen Hydroxyl dann in p-Stellung wandert. Diese Wanderung von O scheint eine allgemeine Eigenschaft der NO_2-Gruppe zu sein, denn es geht *o-Chlornitrobenzol* in gleicher Weise in *3-Chlor-4-aminophenol-2-sulfosäure* (I.), *m-Chlornitrobenzol* in *2-Chlor-4-aminophenol-3-sulfosäure* (II.) über. *p-Chlornitrobenzol* liefert *4-Aminophenol-2-sulfosäure* (III.).

I. $C_6H_4\begin{cases}Cl\ (2)\\NO_2\ (1)\end{cases}$ → $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\SO_3H\ (2)\\Cl\ (3)\\NH_2\ (4)\end{cases}$

II. $C_6H_4\begin{cases}Cl\ (3)\\NO_2\ (1)\end{cases}$ → $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\SO_3H\ (3)\\Cl\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$

III. $C_6H_4\begin{cases}Cl\ (4)\\NO_2\ (1)\end{cases}$ → $C_6H_2\begin{cases}OH\ (1)\\SO_3H\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$

Digitized by Google

Die korrespondierenden Bromderivate geben die gleichen Resultate. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 434—36. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.) BLOCH.

H. Brunner und **V. Vuilleumier**, *Über die Bildung von Phenylisocyanat durch Einwirkung von Pyrogallol auf Nitrobenzol in alkalischer Lösung.* Erhitzt man einige Tropfen Nitrobenzol mit ein wenig Pyrogallol u. einer wss. Kalilsg., so entwickelt sich ein starker Geruch nach *Phenylcarbylamin*. In alkoh. Lsg. verläuft die Rk. anders, es entwickelt sich NH_3 ohne B. von Isocyanat. Behandelt man nun das Reaktionsprod. mit Ä. und unterwirft die äth. Lsg. der fraktionierten Dest. im Vakuum, so kann man Isocyanat isolieren. Neben dem Carbylamin bilden sich Anilin, Azobenzol u. Hydrazobenzol. Ersetzt man Pyrogallol durch Brenzcatechin, so entstehen Spuren von Isonitril. Mit Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin und Oxyhydrochinon verläuft die Rk. negativ. o-, m-, p-Chlor- und Bromnitrobenzol, o- u. m-Nitrotoluol geben Isonitrile, nicht aber Nitromethan, Nitroäthan u. Nitropropan (sie entwickeln NH_3), sowie Dinitrobenzol, o- u. p-Nitrophenol, β-Naphthol und p-Nitrotoluol. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 436. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.) BLOCH.

H. Brunner und **V. Vuilleumier**, *Einwirkung von Wasserstoffpersulfid auf organische Verbindungen.* Die Vff. wollten einerseits die Frage studieren, ob Wasserstoffpersulfid mit Strychnin und Brucin die gleichen Verbb. gebe, die A. W. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 1087) und E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 1288) mit Schwefelammonium, bezw. H_2S in alkoh. Lsg. erhalten haben, und dann, ob analoge Verbindungen erhalten werden können, wie sie H_2O_2 mit Benzaldehyd, Dimethylanilin etc. bildet. Das nach THÉNARD aus Calciumpersulfid mit HCl erhaltene *Wasserstoffpersulfid* scheint ein Gemisch von H_2S_2, H_2S_4 und vielleicht auch H_2S_5 zu sein, wenn letzteres nicht selbst ein Gemisch von H_2S_3 und H_2S_2 ist, keinesfalls aber eine Lsg. von S in einem Persulfid, z. B. H_2S_3. — Die Vff. erhielten nachstehende Verbb., als sie Wasserstoffpersulfid zu einer Lsg. der organischen Verb. in CS_2, Chlf. oder Benzol fügten. Aus *Benzaldehyd* lange, prismatische Krystalle oder hexagonale, farblose Täfelchen der Formel $(C_6H_5COH)_2H_2S_3$, zers. sich bei 28° in S, H_2S und Benzaldehyd; aus *Anisaldehyd* ähnliche Krystalle der Formel $(C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot COH)_2H_2S_3$, zers. sich bei 18°. Diese beiden Prodd. lassen beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 eine schön rote Fl. entstehen, welche sich unter Entw. von SO_2 zers. u. dann eine dunkelrote, harzige M. von angenehmem Geruch bildet. — *Zimtaldehyd* gibt ein festes, nicht krystallisiertes Prod. mit stark elektrischen Eigenschaften von der Formel $C_9H_8O \cdot H_2S_4$. *Benzochinon* gibt ein violettes, stark elektrisches Pulver der Formel $(C_6H_4O_2)_4 \cdot H_2S_5$, das vielleicht ein Gemisch von $(C_6H_4O_2)_2 \cdot H_2S_2$ u. $(C_6H_4O_2)_2 \cdot H_2S_3$ ist. Mit Piperidin in Chlf.-Lsg. bildet sich eine rote Lsg. von S in Piperidin, die auch aus Piperidin und S allein entsteht, und die auf Zusatz von CS_2 sich in die S-Lsg. u. in das Piperilsulfocarbamat des Piperidins, $C_5H_{11} \cdot N \cdot CS \cdot S \cdot NC_5H_{11}$, trennt. Aliphatische Aldehyde, Nitrobenzaldehyde, Phenolaldehyde, Chloral, Aceton, Phoron, Mesityloxyd, Acetophenon, Acetessigester, Acetonitril, Pyridin, Chinolin, Oxychinolin u. Isochinolin geben nur prismatischen, weißen oder farblosen Schwefel, welcher an der Luft gelb wird. Die mit *Strychnin* und *Brucin* erhaltenen Verbb. sind identisch mit den von HOFMANN und SCHMIDT erhaltenen. Die Best. des S mit As_2O_3 oder mit Bleiacetat nach HOFMANN gelang bei den von den Vff. dargestellten Verbb. nicht. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 436—38. 11/7. Chem. Lab. d. Univ. Lausanne.) BLOCH.

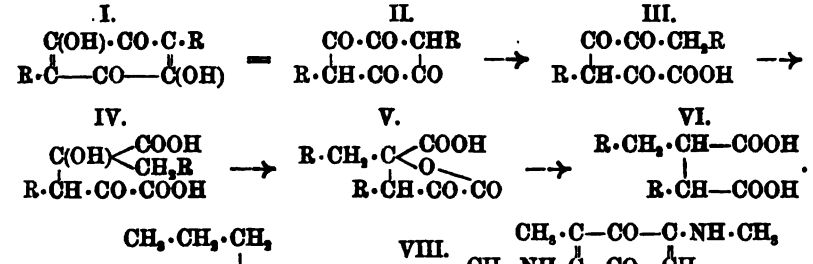
P. Lemoult, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Ver-*

Digitized by Google

brennungs- und Bildungswärmen der organischen Verbindungen. IV. Azoverbindungen. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 289—310. Juli. — C. **1907**. I. 75.)
DÜSTERBEHN.

A. Lunjak, *Über Kondensationsprodukte von Aldehyden der Fettreihe mit Phenol. II.* Im Anschluß an Beispiele für die Rk.: $RCHO + 2C_6H_5OH = RCH(C_6H_4OH)_2$, welche der Vf. früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 301; C. **1904**. I. 1650) angeführt hat, gibt er zwei neue Varianten mit CH_2CH_2CHO und $CH_3(CH_2)_2CHO$. Im ersten Fall entsteht *p-Dioxydiphenylpropan*, $C_3H_6(C_6H_4OH)_2$. Man nimmt zur Rk. auf 1 Mol. Aldehyd 4 Mol. Phenol u. fügt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Die Verb. hat den F. 130°; sie ist in A., Ä. und wss. Alkalien ll. 1 Tl. Substanz löst sich in 150 Tln. k. (?) und 1900 Tln. h. W. Mit Benzoylchlorid entsteht das *Dibenzoylderivat* des *Dioxydiphenylpropans*, $C_6H_6(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$; Krystalle vom F. 146°. — Der *Dimethyläther des p-Dioxydiphenylpropans*, $C_6H_6(C_6H_4OCH_3)_2$, entsteht bei der Einw. von KOH u. CH_3J in Methylalkohol auf die Dioxyverb.; rhombische Täfelchen vom F. 44° u. $Kp_{748,8}$ 362,5—364,5°. — Im zweiten Fall, d. h. aus $CH_3(CH_2)_2CHO$ u. C_6H_5OH, entsteht *p-Dioxydiphenylbutan*, $C_4H_8(C_6H_4OH)_2$; Nädelchen vom F. 136°. 1 Tl. der Verb. löst sich in 430 Tln. h. u. 3000 Tln. k. W. — Das *Dibenzoylderivat* des *p-Dioxydiphenylbutans*, $C_4H_8(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$; Krystalle vom F. 124°. — Der *Dimethyläther des p-Dioxydiphenylbutans*, $C_4H_8(C_6H_4OCH_3)_2$; Kp. 228,8—229,3° (korr.); $D.^0_0$ 1,0690; $D.^{20}_{20}$ 1,0572. — Bei der Oxydation der beiden beschriebenen Dimethyläther mittels CrO_3 in Eg. entsteht *Benzophenon*, wenn ein mäßiger Überschuß des Oxydationsmittels, *Anissäure*, wenn ein bedeutender Überschuß zur Verwendung gelangt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 466—70. 15/6. Kasan. Univ.-Lab.)
LUTZ.

Fr. Fichter, *Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2384; C. **1904**. II. 307) gezeigt, daß die bei der Synthese der homologen Oxalessigester aus Oxalestern u. Fettsäureestern entstehenden roten Nebenprodukte *p-Dialkyldioxychinone* (I.) sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehender mit der Synthese und den Eigenschaften dieser Verbb. Der Bildungsmechanismus konnte noch nicht befriedigend aufgeklärt werden. Die Dialkyldioxychinone sind gelbrot bis rot, in Alkalien lösen sie sich violett, ebenso in konz. H_2SO_4. Sie reagieren weder mit Hydroxylamin, noch mit o-Diaminen und sind kräftige Beizenfarbstoffe. Beim Kochen mit Alkali werden sie vollkommen gespalten und liefern symmetrisch dialkylierte Bernsteinsäuren. Diese Rk. geht folgendermaßen vor sich:



Die hier als Zwischenprodukt angenommene α-Ketolacton-γ-carbonsäure (V.) konnte noch auf anderem Wege dargestellt und ihre Umwandlung in Dialkylbern-

Digitized by Google

steinsäuren gezeigt werden. Eine derartige Spaltung scheint nur bei zweifach alkylierten Dioxychinonen einzutreten. So lieferte *Dioxytoluchinon* kein Resultat, während *Dioxythymochinon* analog *Äthylisopropylbernsteinsäure* liefert.

Experimenteller Teil. Zur Kenntnis der synthetischen p-Dialkyldioxychinone. (Bearbeitet von **Eugen Weiss**.) *Dioxyxylochinondiacetat*, $C_{12}H_{12}O_6$. Aus Dioxyxylochinon (l. c.) mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Gelbe Nadeln aus A., F. 146,5°. — *Tetraoxy-p-xyloldiacetat*, $C_{12}H_{14}O_6$. Aus Dioxyxylochinondiacetat mit Zinkstaub und Eg. Weiße Nädelchen aus Eg., F. 223°. — *Tetraoxy-p-xyloltetraacetat*, $C_{16}H_{18}O_8$. Aus Dioxyxylochinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Weiße Nädelchen aus A., F. 242°. — *p-Diisopropyldioxychinondibenzoat*, $C_{26}H_{24}O_6$. Aus Diisopropyldioxychinon beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Gelbe Nädelchen aus A., F. 220°. — *p-Di-n-butyldioxychinon*, $C_{14}H_{20}O_4$. Zu 5 g Natrium unter 100 ccm Ä. tröpfelt man ein Gemenge von 14 ccm Oxalsäureester u. 17 ccm n-Capronsäureester. Rote Krystalle aus Eg., F. 175°, wl. in k., ll. in h. A. — *p-Di-n-butyldioxychinondiacetat*, $C_{18}H_{24}O_6$. Gelbe Nadeln aus Eg. + W., F. 60°, sll. in Eg., A. u. Ä. — *p-Diphenyldioxychinon*, $C_{18}H_{12}O_4$. Aus 14 ccm Oxalester, 16 ccm Phenylessigester, 5 g Natrium und 100 ccm Ä. Violettbraune Kryställchen aus Eg. Zers. sich bei 280—300°. — *p-Dibenzyldioxychinon*, $C_{20}H_{16}O_4$. Analog aus Hydrozimtsäureester und Oxalester. Rote Blättchen aus Eg., F. 225°. — *p-Dibenzyldioxychinondiacetat*, $C_{24}H_{20}O_6$. Gelbe Nadeln aus A., F. 182°.

Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone. (Bearbeitet von **Max Jetzer**.) Die früher (l. c.) beschriebene Darst. des *p-Diäthyldioxychinons* kann verbessert werden, wenn man als Verdünnungsmittel statt Ä. Bzl. oder Toluol verwendet. Auch die Verwendung der Methylester an Stelle der Äthylester verbessert die Ausbeute wesentlich. — *p-Diisopropyldioxychinon* entsteht am besten aus Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester in Bzl. Letztere Rk. läßt sich als Vorlesungsvers. ausführen.

Die Spaltung des p-Dimethyldioxychinons. (Bearbeitet von **Hans Kappeler**.) Kocht man *p-Dimethyldioxychinon* mit der gleichen Menge NaOH in 5%ig. Lsg. (10 Stdn.), so entstehen gleichzeitig die beiden schon bekannten *s-Methyläthylbernsteinsäuren*, $C_7H_{12}O_4$ (VI.) (vgl. AUWERS, LIEBIGS Ann. **393**. 154; C. **96**. I. 197). Dieselben beiden SS. entstehen auch aus *β-Methyl-γ-äthyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure* (V.) beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge. In analoger Weise entstehen aus p-Diäthyldioxychinon beim Kochen mit Natronlauge zwei SS. *Hochschmelzende s-Äthylpropylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$. Krystalle aus W. oder Chlf., F. 178—179°. — $C_9H_{14}O_4Ba + H_2O$. Farbloses Krystallpulver. Fällt beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{24}O_4$. Farbloses Öl, Kp.$_{16}$ 134 bis 135°. — *Niedrigschmelzende s-Äthylpropylbernsteinsäure*. Aus der Mutterlauge der hochschmelzenden S. mit Hilfe des Ca-Salzes. Krystallaggregate aus PAe., F. 97—98°.

Butyrylameisensäure bleibt beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge unverändert. Mit 75%ig. H_2SO_4 liefert sie bei 100° *β-Äthyl-γ-propyl-α-ketobutyrolacton-γ-carbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_5$ (VII.). Farblose Nadelbüschel aus Chlf. + PAe., F. 110—111°, ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in PAe. $FeCl_3$ gibt intensive Rotfärbung. Liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge die vorstehend beschriebenen beiden *s-Äthylpropylbernsteinsäuren*.

Die Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons u. des Dioxythymochinons. (Bearbeitet von **Heinrich Glaser**.) *p-Diisopropyldioxychinon* liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge zwei *Isopropylisobutylbernsteinsäuren*, $C_{11}H_{20}O_4$. *Hochschmelzende Säure*. Farblose Nädelchen aus W., F. 185—186° (gelegentlich entstehen Krystalle mit 1 Mol. H_2O), ll. in A., Ä., swl. in Bzl., Chlf., unl. in Toluol

Digitized by Google

und PAe. — $CaC_{11}H_{18}O_4 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Anhydrid*, $C_{11}H_{18}O_3$, der hochschmelzenden S. Durch Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Farbloses Öl, $Kp._{12}$ 150°. — *Niedrigschmelzende S.* Würfelartige Krystalle aus W., F. 124°. Ist mit Wasserdampf flüchtig, ll. in W., Ä., Toluol, PAe. — $BaC_{11}H_{18}O_4 + 2H_2O$. Farblose Blättchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — $CaC_{11}H_{18}O_4 + 2H_2O$. Nädelchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Anhydrid*, $C_{11}H_{18}O_3$, der niedrigschmelzenden S. entsteht aus dem Anhydrid der hochschmelzenden Säure bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck (Kp. 264—265°). Umgekehrt geht die niedrigschmelzende S. beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—220° in die hochschmelzende S. über.

Dioxythymochinon liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge zwei isomere SS., die sich durch ihre Ca-Salze trennen lassen. — *Hochschmelzende Äthylisopropylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$. Farblose Nädelchen aus W., F. 199—200°. Krystalle aus Chlf., F. 210°. — $CaC_9H_{14}O_4 + H_2O$. Farblose Blättchen beim Erwärmen der k. gesättigten Lsg. — *Niedrigschmelzende Äthylisopropylbernsteinsäure*, $C_9H_{16}O_4$. Würfelartige Kryställchen aus W., F. 96°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — $CaC_9H_{14}O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Weniger l. in W. als das isomere Salz. (*Bisäthylaminothymochinon*, $C_{14}H_{22}O_2N_2$. Violette Nadeln, F. 116°.) Aus Äthylmalonester in Xylol mit Natrium und α-Bromisovaleriansäureester entsteht beim Kochen (50 Stdn.) *Äthylisopropyläthenyltricarbonsäureester*, $C_{16}H_{26}O_6$, $Kp._{12}$ 164°. Liefert bei der Verseifung die vorstehend beschriebenen *Äthylisopropylbernsteinsäuren*.

Dioxytoluchinon wurde aus Toluchinon mit Hilfe von Methylamin dargestellt. — *Bismethylaminotoluchinon*, $C_9H_{12}O_2N_2$ (VIII.). Braunes Krystallpulver aus Bzl., F. 235°. — *Tetraoxytoluoltetraacetat* (IX.). Beim Kochen von Dioxytoluchinon auf Eg., Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Weiße Nadeln aus A., F. 198°. Bei der Spaltung mit Natronlauge konnten hier keine SS. isoliert werden. (LIEBIGs Ann. 361. 363—402. 19/6. [22/4.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

E. v. Meyer, *Neue Beiträge zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.* Die *dimolekularen Nitrile* (abgekürzt als *Dinitrile* bezeichnet) können, wie früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 81; C. 95. II. 526) berichtet, in zwei tautomeren Formen reagieren, das *Acetodinitril* z. B. entweder als Imidoäthylacetonitril (I) oder als β-Aminocrotonitril (II.). Über diese Rk. sind im folgenden neue Ergebnisse mitgeteilt.

Einwirkung von Arylaminen auf Acetodinitril (bearbeitet von **W. Schumacher**). Bei der genannten Rk. wird in der Imidoäthylacetonitrilformel I. der Imidwasserstoff durch Aryl ersetzt. — *N-Phenylacetodinitril*, $CH_3 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus gleichen Mol. Diacetonitril in W. u. Anilin in verd. Eg. Weiße Nadeln aus A., F. 115°, unl. in k. W., ll. in Ä., Bzl., A., Eg., Liefert mit Phenyldiazoniumnitrat in Pyridinlsg. eine *Phenylhydrasonverb.*, $CH_3 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CN$. Grünlichgelbe Blättchen aus verd. A., F. 149°. Diese Verb. liefert mit Salzsäure das schon bekannte *Phenylhydrasoncyanaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NNH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. — *N-o-Tolylacetodinitril*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, entsteht analog der Phenylverb. Blättchen aus Lg., F. 73°. — *N-m-Tolylacetodinitril.* Weiße Prismen, F. 109°. — *N-p-Tolylacetodinitril.* Weiße Nadeln aus A., F. 102°. — *N-Benzylacetodinitril*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. Analog mit Benzylamin. Weiße Nadeln, F. 79°. — *α-Naphthylacetodinitril*, $CH_3 \cdot C(:NC_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Acetodinitril u. α-Naphthylamin. Blättchen aus A., F. 112°. — *β-Naphthylacetodinitril.* Bräunliche Blättchen, F. 172°. Die drei isomeren Mononitroaniline reagieren nicht mit Acetodinitril, ebenso wenig o-Chloranilin. Dagegen bilden sich glatt: *N-m-Chlorphenylacetodinitril*, $CH_3 \cdot C(:NC_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot CN$. Weiße Nadeln, F. 136° und *N-p-Chlorphenylacetodinitril.* Weiße Blättchen, F. 114°. Bei der Einw. der drei Phenylendiamine beteiligen sich beide Aminogruppen. — *o-Phenylen-bis-acetodinitril*, $C_6H_4[N{=}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN]_2$.

Digitized by Google

Prismatische Blättchen, F. 136°, unl. in k. W., ll. in A. u. Eg. — *m-Phenylen-bis-acetodinitril.* Stäbchen, F. 185°. — *p-Phenylen-bis-acetodinitril.* Quadratische Blättchen, F. 222°. — *p-Oxyphenylacetodinitril*, $CH_2 \cdot C(:NC_6H_4OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. Analog mit p-Aminophenol. Bräunliche Nadeln, F. 120°. — *p-Äthoxyphenylacetodinitril*, $CH_2 \cdot C(:NC_6H_4OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. Analog mit Phenetidin. Weiße Nadeln, F. 139°. o-Aminobenzoesäure reagiert nicht, wohl aber die beiden anderen Isomeren. —

I.

II.

III.

IV.

V.

VI.

VII.

VIII.

IX.

X.

XI.

XII.

XIII.

XIV.

XV.

XVI.

XVII.

XVIII.

XIX.

XX.

XXI.

XXII.

XXIII.

XXIV.

XXV.

XXVI.

XXVII.

XXVIII.

XXIX.

m-Carboxyphenylacetodinitril, $CH_2 \cdot C(:NC_6H_4 \cdot COOH) \cdot CH_2 \cdot CN$. Weiße, prismatische Nadeln, F. 206°. — *p-Carboxyphenylacetodinitril.* Nadeln, F. 158°. Alle vorstehend beschriebenen Verbb. zerfallen mit HCl in Essigsäure, NH_2 u. Arylamin.

Einwirkung von Hydrazinderivaten auf Acetodinitril (bearbeitet von **H. Lehmann**). *Uramidoacetodinitril*, $CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Acetodinitril u. Semicarbazidchlorhydrat. Weiße, irisierende Blättchen, F. 165°. Erstarrt dann wieder u. schm. bei 220°. In einem Falle entstand ein *Isomeres.* Abgeschrägte, mkr. Prismen aus W., F. 134°. — *Thiouramidoacetodinitril*, $CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. Analog mit Thiosemicarbazid in wss., alkoh. Lsg. Lange Nadeln, F. 106°. Mit Thiosemicarbazidchlorhydrat entsteht ein *Isomeres.* Rhombische Tafeln, F. 132°.

Digitized by Google

Wird dann wieder fest u. schm. bei 162°. — *Benzoylaminoacetodinitril*, $CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. Analog mit Benzoylhydrazin. Blättchen aus W., F. 90°.

Einwirkung von Aldehyden auf Dinitrile (bearbeitet von **M. Kleinstück**). (Vgl. Mohr, Journ. f. prakt. Ch. [2] **56**. 125; C. **97**. II. 946.) *2,6-Dimethyl-3,5-dicyan-1,4-dihydropyridin* (III.). Aus 4 g Acetodinitril u. 3 g 40%ig. Formalin in Eg. Gelbliche, rechteckige Täfelchen, F. 222°. An Stelle von Formaldehyd kann man auch Hexamethylenamin und Salzsäure verwenden. Liefert mit salpetriger S. in alkoh. Suspension *2,6-Dimethyl-3,5-dicyanpyridin* (*3,5-Dicyanlutidin*), $C_9H_7N_3$ (IV.). Weiße, lanzettförmige Nadeln aus verd. A., F. 112°. — $(C_9H_7N_3)_2H_2PtCl_6$. Krystalle. Aus Acetodinitril u. Acetaldehyd (oder besser Paraldehyd) in A. beim Sättigen mit HCl entsteht *2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin* (*3,5-Dicyandihydrocollidin*) (V.). Nadeln aus verd. A., F. 170°. Liefert mit salpetriger S. *2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyanpyridin* (*3,5-Dicyancollidin*) (VI.). Schuppen aus h. W., F. 111°. Läßt sich nicht zur Dicarbonsäure verseifen. Mit $KMnO_4$ entsteht Dicyanpyridin.

Aus *Benzoacetodinitril* u. Benzaldehyd (oder besser Hydrobenzamid) in A. entsteht beim Zutropfen von konz. Salzsäure *2,4,6-Triphenyl-3,5-dicyandihydropyridin*. Gelbliche Täfelchen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 268°. Liefert mit salpetriger S. *2,4,6-Triphenyl-3,5-dicyanpyridin* (VII.). Nadeln aus Eg., F. 238°. Ist kaum basisch. Analog entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd *2,6-Diphenyl-4-o-nitrophenyl-3,5-dicyandihydropyridin*. Gelbe, rechteckige Täfelchen aus Essigsäureanhydrid. F. 258° unter Rotfärbung. Aus Benzoacetonitril u. Hexamethylenamin entsteht *2,6-Diphenyl-3,5-dicyandihydropyridin* (VIII.). Gelbliche Nadeln, F. 228°. Mit Acetaldehyd (oder besser Paraldehyd) entsteht *2,6-Diphenyl-4-methyl-3,5-dicyandihydropyridin* (IX.). Nadeln, F. 267°.

Kondensation von 2 Mol. Acetodinitril (bearbeitet von **W. Henning**). Die früher vom Vf. (l. c.) und Holtzwart (Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 241) aus Acetodinitril mit ammoniakentziehenden Mitteln erhaltene *Base* $C_8H_9N_3$ hat sich als *2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin* (X.) erwiesen. Weiße Nadeln aus W., F. 222°. Liefert mit salpetriger S. die ebenfalls schon beschriebene *Verb.* $C_8H_6N_2O$, die demnach *2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridin* (XI.) ist. Nadeln. F. über 260° unter Zers. Die beiden ebengenannten Verbb. entstehen aus Acetodinitril und Äthylenbromid beim Erhitzen, erstere bei Ausschluß, letztere bei Ggw. von W. Mit PCl_5 entsteht aus der Oxyverb. *2,4-Dimethyl-3-cyan-6-chlorpyridin* (XII.). Dünne Blättchen, F. 65°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht betäubend. Beim Kochen mit Methylalkohol und Natriummethylat entsteht *2,4-Dimethyl-3-cyan-6-methoxylpyridin* (XIII.). Nadeln aus verd. A., F. 96°, Kp. gegen 239°. Durch H_2SO_4 wird die Methylgruppe wieder abgespalten. Beim Erhitzen für sich auf 300° geht die Verb. unter Wanderung der Methylgruppe in *2,4-Dimethyl-3-cyan-N-methyl 6-pyridon* (XIV.) über. Letzteres entsteht auch aus oben beschriebenem Dimethylcyanoxypyridin mit Jodmethyl. Nadeln, F. 125°. — *2,4-Dimethyl-3-cyanpyridin* (*β-Cyan-α,γ-lutidin*) (XV.) entsteht aus der oben beschriebenen Chlorverb. mit Zink und Salzsäure. Farblose Prismen, F. 53°, Kp.$_{15}$ 108°, Kp. 218°. — $C_8H_8N_2$, HCl, F. 187°. — $C_8H_8N_2$, $HAuCl_4$, F. 172°. — $C_8H_8N_2$, HCl, $HgCl_2$, F. 178°. — $C_8H_8N_2$, $C_6H_3(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen, F. 161°. Mit alkoh. KOH bei 180° entsteht *Lutidincarbonsäureamid* (XVI.). Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, F. 191°. Mit konz. Salzsäure bei 220° entsteht *2,4-Dimethylpyridin* (*α,γ-Lutidin*). — Chlorhydrat. $C_5H_3(CH_3)_2N$, HCl. Chloroplatinat. Orangerote, monokline Krystalle, F. 208°.

Die von Holtzwart (l. c.) aus Acetodinitril durch Kochen mit W. erhaltene, dem 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridin isomere *Verb.* $C_8H_8ON_2$ ist entgegen der Behauptung von Mohr (Journ. Chem. Soc. London **81**. 10; C. **1902**. I. 426) doch ein chemisches Individuum, und zwar wahrscheinlich *Dimethylcyan-6-pyridon* (XVII.).

Digitized by Google

Dieselbe geht mit PCl_5 in eine *Verb.* $C_6H_6N_2$ (wahrscheinlich *1,3-Dimethyl-2,4-dicyantetramethin*) (XVIII.) über.

Kondensation von Dinitrilen mit β-Ketosäureestern und ungesättigten Ketonen (bearbeitet von **C. Irmscher**). Die Kondensation von Dinitrilen mit Ketosäureestern gelingt nur unvollkommen. Aus Acetessigester u. Acetodinitril und einem Tropfen Pyridin entsteht (bei Anwendung kleiner Mengen) *2,6 Dimethyl-3-cyan-4-pyridon* (XIX.). Weiße Nädelchen aus A. Schm. bei 280° noch nicht, ll. in Alkali. Aus Benzoacetodinitril und Acetessigester mit HCl-Gas entsteht analog *2-Phenyl-6-methyl-3-cyan-4-pyridon* (oder wahrscheinlich das tautomere Oxypyridin) (XX.). Weiße Blättchen aus A., F. 244°.

Aus ungesättigten Ketonen u. Dinitrilen entstehen nicht Dihydropyridinderivate, sondern unter gleichseitiger Abspaltung von 2 Atomen H Pyridinderivate. So liefert Acetodinitril (12 g) mit Benzalacetophenon (30 g) u. Natriumäthylat in A. *2-Methyl-4,6-diphenyl-3-cyanpyridin* (XXI.). Nadeln aus A. oder Aceton, F. 116°, unl. in verd. SS. — $(C_{19}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$. Goldgelbe Blättchen. Liefert mit starker Salzsäure bei 260° *2-Methyl-4,6-diphenylpyridin-3-carbonsäure* (XXII.). Blättchen aus A., F. 264°. Das zugehörige *Amid* entsteht mit alkoh. KOH bei 160°. Nadeln mit 1 Mol. H_2O, F. wasserfrei 216°. Aus der Carbonsäure entsteht durch Destillation mit Natronkalk *2-Methyl-4,6-diphenylpyridin* (XXIII.). Gelbliche Nadeln, F. 156°. Durch Oxydation der Carbonsäure mit $KMnO_4$ entstand einmal *4,6-Diphenylpyridin-2,3-dicarbonsäure* (XXIV.). Nadeln, F. gegen 185° unter CO_2-Entw.

Acetodinitril und Anisalacetophenon liefern mit Natriumäthylat *2-Methyl-4-p-Methoxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin* (XXV.). Weiße Nadeln, F. 157°. Mit Piperonalacetophenon entsteht analog *2-Methyl-4-methylendioxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Lange, weiße Nadeln, F. 238°. Phenyl-p-tolylpropenon (Benzalmethyltolylketon) liefert *2-Methyl-4-phenyl-6-p-tolyl-3-cyanpyridin* (XXVI.). Nadeln, F. 165°.

Benzoacetodinitril liefert analog mit Benzalacetophenon: *2,4,6-Triphenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln aus Essigester, F. 220°. p-Toluacetodinitril liefert *2-p-Tolyl-4,6-diphenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln aus A., F. 185°. — *2,6-Diphenyl-4-p-methoxyphenyl-3-cyanpyridin*. Aus Anisalacetophenon u. Benzoacetodinitril. Nadeln, F. 181°. — *2-p-Tolyl-4-p-methoxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Aus Anisalacetophenon und p-Toluacetodinitril. Nadeln, F. 195°. — *2,6-Diphenyl-4-methylendioxyphenyl-3-cyanpyridin*. Aus Piperonalacetophenon. Nadeln, F. 233°. — *2-p-Tolyl-4-methylendioxyphenyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 245°. — *2,6-Diphenyl-4-cinnamyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 184°. Aus Cinnamylidenacetophenon. — *2-p-Tolyl-4-cinnamyl-6-phenyl-3-cyanpyridin*. Nadeln, F. 181°. Benzalaceton, Benzalcampher u. Benzalpyrazolon reagieren nicht wie Benzalacetophenon.

Bildung von Triazolderivaten aus Dinitrilen (bearbeitet von **W. Schumacher**). Acetodinitril kondensiert sich mit Diazobenzolimid unter gleichzeitiger Verseifung der Nitrilgruppe zu *Phenylmethyltriazolcarbonsäure* (XXVII.). Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus W., F. 111°. F. wasserfrei 146°. Benzoacetodinitril liefert mit Diazobenzolimid *1,5-Diphenyl-4-cyantriazol* (XXVIII.). Fast weiße Nadeln aus Bzl., F. 242°. Daneben entsteht *1,5-Diphenyltriazol-4-carbonsäureimid* (XXIX.). Gelbe Blättchen, F. 173°. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **60**. 146—74. 25/7. [27/4.*] Dresden. Sep. v. Vf.) POSNER.

A. Béhal und M. Tiffeneau, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette —C(:CH₂)·CH₃; III. Kresotinsäurereihe; Synthese des Thymols.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 814; C. **1908**. I. 1625.) **Pseudoallyl-o-kresolmethyläther** (Methyl-1-methoxy-2-pseudoallylbenzol-3), $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Aus o-Kresotinsäuremethylester u. 3 Mol. CH_3MgJ entsteht das *Pseudoallyl-o-kresol*, Fl. von ziemlich charakteristischem Thymiangeruch, Kp. 220—225°, $D.^{20}$ 1,040,

Digitized by Google

n_D^{20} = 1,543, färbt $FeCl_3$-Lsg. grün, und durch Methylierung desselben mittels Methylsulfat das *Pseudoallyl-3-methyl-1-anisol-2*, $C_{11}H_{14}O$, Kp. 217—218°, $D.^0$ 0,9901, $D.^{15}$ 0,9830, n_D^{15} = 1,595, Mol.-Refr. 50,83, ber. 50,73. Durch Na und A. wird dieses Anisol zum *Isothymolmethyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH(CH_3)_2$, Kp. 210—213°, $D.^0$ 0,9559, $D.^{19}$ 0,9430, n_D^{19} = 1,50725, Mol. Refr. 51,78, ber. 51,13, reduziert. Durch Erhitzen mit HJ geht die letztere Verb. in das *Isothymol*, Kp. 228—230°, erstarrt in der Kälte nicht, $D.^0$ 0,9962, über.

Pseudoallyl-m-kresolmethyläther (Methyl-1-methoxy-3-pseudoallylbenzol-4). *m-Kresotinsäuremethylester*, $Kp._{13}$ 118—122°, Kp. 238—240°, F. 27—28°, $D.^0$ 1,1629, $D.^{21}$ 1,147. *Methyl-m-kresotinsäuremethylester*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot COOCH_3$, aus der Na-Verb. des vorhergehenden Esters u. CH_3J, Fl., Kp. 259—261°, D^0. 1,1462. *Methyl-m-kresotinsäure*, F. 103°. Bei der Einw. von $2^1/_4$ Mol. CH_3MgJ auf diesen Methyl-m-kresotinsäuremethylester entsteht als Hauptprod. der *Alkohol* $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Fl., $Kp._{11}$ 129—130°, $D.^0$ 1,0448, der bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck, besser noch beim Erhitzen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 1 Mol. W. abspaltet und in das *Pseudoallyl-4-methyl-1-methoxy-4-benzol*, Kp. 216—219°, $D.^0$ 0,9835, und ein *Polymeres* desselben, $Kp._{13}$ 215—223°, $D.^0$ 1,0468, welches allmählich zu Nadeln vom F. 56° erstarrt, übergeht. Durch Na und A. wird das Pseudoallylmethylmethoxybenzol zu *Methylthymol*, $CH_3 \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C_3H_7$, Kp. 214°, $D.^0$ 0,9541, reduziert. Durch Erhitzen des Methylthymols mit HJ, D. 1,27, am Rückflußkühler, besser noch nach STÖRMER mit einem Gemisch von HBr und Eg., erhält man *Thymol*, Ausbeute 80%. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 729 bis 732. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Béhal und **M. Tiffeneau**, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette* $-C(:CH_2) \cdot CH_3$. *IV. Vanillin-, Veratrum- und Piperonylsäurereihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1904**. II. 593; **1905**. II. 1536.) Nachzutragen ist folgendes. Pseudoeugenol (Pseudoallylguajacol), $(CH_3O)(OH)C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Aus 1 Mol. Vanillinsäureäthylester und 3 Mol. CH_3MgJ erhält man in der Kälte *Dimethylvanillylcarbinol*, $C_{10}H_{12}O_3$ = $(OCH_3)(OH)C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Krystalle aus PAe., F. 55°, $Kp._{10}$ 165°, u. bisweilen ein *Dimeres des Pseudoeugenols* vom F. 174°. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verliert das Carbinol W. u. geht in *Pseudoeugenol*, F. 20°, Kp. 257—258°, $D.^{15}$ 1,0832, n_D^{15} = 1,5595, über. *Benzoylderivat* des Pseudoeugenols, Krystalle aus A., F. 58—59°. — Pseudomethyleugenol (Pseudoallylveratrol), $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Aus 1 Mol. Veratrumsäureäthylester und $2^1/_2$ Mol. CH_3MgJ erhält man das *Dimethylveratrylcarbinol*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, Krystalle aus PAe., F. 78°, $Kp._7$ 140°, $Kp._{18}$ 155°. Verwendet man 3—4 Mol. CH_3MgJ u. erhitzt die M. mehrere Stdn. auf dem Wasserbade oder destilliert das eben erwähnte Carbinol unter gewöhnlichem Druck, so gelangt man zum *Pseudomethyleugenol*, Krystalle aus PAe., F. 36°, $D.^{20}$ 1,045, n_D^{20} = 1,556. *Methylveratrylketon*, F. 50°. *Isopropylveratrol*, Kp. 234—236°, $D.^0$ 1,0203. *Semicarbazon des Dimethoxyhydratropaaldehyds*, F. 156°. *Veratrylaceton*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $Kp._{17}$ 164—167°, $D.^0$ 1,153; *Semicarbazon*, F. 175°, nicht 159°, wie l. c. angegeben ist. — Pseudosafrol (Pseudoallylmethylenbrenzcatechin), $CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Das Pseudosafrol erhält man direkt aus 1 Mol. Piperonylsäuremethylester und 4 Mol. CH_3MgJ bei Wasserbadtemp.; stark lichtbrechende Fl., $Kp._{20}$ 135°, $D.^0$ 1,1338, $D.^{15}$ 1,1198. *Isopropylmethylenbrenzcatechin*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7$, Kp. 225—230°, $D.^0$ 1,0935, n_D^{15} = 1,52315. *Piperonylaceton*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $Kp._{16}$ 163°, Kp. 282—285°, $D.^0$ 1,2197, $D.^{22}$ 1,2035, n_D^{15} = 1,54502; *Semicarbazon*, F. 159—160°, nicht 175°, wie l. c. angegeben ist; *Oxim*, F. 86—87°. Der *Methylendioxyhydratropaaldehyd*, $Kp._{16}$ 157—158°, $D.^0$ 1,221,

Digitized by Google

bildet ein *Semicarbason*, welches in Bzl. zum Teil ll. (F. 156°), zum Teil wl. (F. 158°) ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 732—36. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Z. Toborffy, *Die Krystallographie der Fulgide.* Die von STOBBE dargestellten Präparate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2236; LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1904. II. 327; 1906. II. 1762) waren zumeist klein und unvollkommen ausgebildet, so daß die optische Unters. nicht immer möglich war, meist zeigt sich starke Lichtbrechung, bedeutende Dispersion und auffallender Pleochroismus.

I. Monoarylfulgide. 1. *α-Phenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Sehr kleine, monokline, skelettartig entwickelte Krystalle, 0,7625 : 1 : 1,3038, $\beta = 91° 0' 30''$. Schwacher Pleochroismus (hellgelb-farblos). — 2. *α,p-Tolyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Kleine, trikline(?) Schuppen mit sechsseitigem Umriß. Pleochroismus citronengelb-farblos. — 3. *α-Cumyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Rhombenförmige, trikline Schuppen. Pleochroismus farblos-hellgelb. — 4. *α,p-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Durch Umkrystallisieren in Ä. schöne dicke, monokline Tafeln, 0,75811 : 1 : 1,43146, $\beta = 117° 10' 30''$. — 5. *α-Dimethoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Schlecht entwickelte, wahrscheinlich trikline Schuppen. — 6. *α-Piperonyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Achteckige, rhombische, winzige Tafeln. Pleochroismus farblos-citronengelb. — 7. *α,o-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Rhombenförmige oder achteckige, wahrscheinlich monokline Schuppen. — 8. *α,m-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Monokline, kurze Säulen oder dicke Tafeln, 1,56961 : 1 : 2,44212, $\beta = 124° 14'$. — 9. *α,p-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Mikroskopisch kleine, büschelförmig zusammengewachsene, wahrscheinlich monokline Leistchen.

II. Diarylfulgide. 10. *α,δ-Diphenylfulgid.* Dicke, monokline Tafeln, 0,93983 : 1 : 0,49166, $\beta = 99° 8' 20''$. Pleochroismus citronengelb-kanariengelb. — 11. *α,α-Diphenyl-δ,δ-dimethylfulgid.* Große, monokline Tafeln, 1,08792 : 1 : 1,19885. Pleochroismus citronengelb-grünlichgelb-hellgelb. — 12. *α,p-Methoxyphenyl-δ-phenylfulgid.* Feinste, zu flaumigen Gebilden zusammengeballte, wahrscheinlich monokline Nädelchen aus Ä.- oder CS_2-Lsg. Pleochroismus dünne Nadeln kanariengelb-honiggelb, dickere grünlichgelb-rotbraun. — 13. *α-Piperonyl-δ-phenylfulgid.* Pulver aus unregelmäßigen rhombischen Körnchen bestehend. Pleochroismus dunkel-hellgelb. — 14. *Bis-α,δ-dimethoxyphenylfulgid.* Kleinste tafelige und größere pyramidale monokline Krystalle, 1,14972 : 1 : 0,80516, $\beta = 93° 55' 45''$. Pleochroismus dunkel-lichtorangerot. — 15. *Dipiperonylfulgid* (synthetisches), fächerartig zusammengewachsene Kryställchen oder kleine, sechsseitige, rhombische Täfelchen. Daraus durch Belichten zwei Photoanhydride, nämlich das *Allodipiperonylfulgid* in rhombischen Lamellen und das *Isodipiperonylfulgid* in schmutziggelben Knollen ohne Krystallspur. — 16. *α-Diphenylen-δ_1,δ-dimethylfulgid.* Davon drei Präparate: a) citronengelbe, monokline Säulen, 2,41116 : 1 : 1,08583, $\beta = 102° 23'$. b) Orangerote, dicke, rhombische Tafeln, 0,45994 : 1 : 0,43357. Pleochroismus orangegelb-weingelb-feuerrot. c) Kleine, honiggelbe, rhombische (und zwar wie das vorige bisphenoidale) Kryställchen. Pleochroismus grünlichgelb-zeisiggrün-citronengelb. b) und c) können identisch sein, so daß bloß Dimorphismus vorzuliegen braucht.

III. Triarylfulgide. 17. *α,δ,δ-Triphenylfulgid.* Dünne, monokline Prismen, 1,58738 : 1 : 0,70768, $\beta = 94° 33' 30''$. Nach c unvollkommene Spaltbarkeit. Pleochroismus rubinrot-orangegelb-orangerot. — 18. *α,p-Tolyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Sehr dünne, monokline Nadeln, 0,90612 : 1 : 0,33573, $\beta = 100° 24' 30''$. Pleochroismus orangegelb-orangerot. — 19. *α-Cumyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Dünne, monokline Prismen, 1,00407 : 1 : 0,70729, $\beta = 99° 9'$. Pleochroismus orangegelb-hell-dunkelfeuerrot. — 20. *α,p-Chlorphenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Lange, dicke, trikline Säulen, 0,616704 : 1 : 0,749634, $\alpha = 90° 4'$, $\beta = 94° 8' 30''$, $\gamma = 103° 48' 30''$. Nach a ausgezeichnete Spaltbarkeit. Pleochroismus orangegelb-orangerot-zinnoberrot. — 21. *α,o-Methoxy-*

Digitized by Google

phenyl-δ,δ-diphenylfulgid. Rhombische Säulen oder Doppelpyramiden, 0,6714 : 1 : 1,0568. Pleochroismus purpur-feuerrot. Für gelbes Licht ist die Basis, für rotes die Querfläche die Achsenebene. — 22. *α,p-Methoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Rhombische Nadeln, 0,58708 : 1 : 0,87543. — 23. *α,o-Äthoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Kurze, trikline Prismen, 0,65995 : 1 : 1,05348, $\alpha = 94° 35' 30''$, $\beta = 88° 44' 44''$, $\gamma = 120° 4' 4''$. Pleochroismus schwach. — 24. *α-Dimethoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Skelettartig entwickelte monokline Tafeln, 0,71324 : 1 : 0,82867, $\beta = 112° 6'$. Pleochroismus schwach. — 25. *α-Piperonyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Durch Umkrystallisieren wurden kleine, monokline Tafeln erhalten. Pleochroismus orangerot-gelb. — 26. *Allo-α-piperonyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Sechsseitige, monokline Schuppen. Pleochroismus orangegelb-braunrot. — 27. *α,o-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Große, rhombische Prismen, 0,73278 : 1 : 0,38907. Pleochroismus feuerrot-dunkelpurpurrot-orangegelb. — 28. *α,m-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Dünne, wahrscheinlich trikline Leisten. Pleochroismus orangegelb-feuerrot. — 29. *α,p-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgid.* Schöne rhombenförmige, rhombische Tafeln, 0,48799 : 1 : 1,26169. Pleochroismus orangerot-citronengelb-orangegelb. — 30. *α-Styryl-δ,δ-diphenylfulgid.* Sehr kleine, trikline Nadeln. Pleochroismus orange-zinnoberrot. — 31. *α-Phenyl-δ-diphenylenfulgid.* Feine, trikline Nadeln. Pleochroismus orange-braunrot.

IV. Tetraarylfulgide. Tetraphenylfulgide. 32. *α,α,δ,δ-Tetraphenylfulgid.* Kleine, monokline Nadeln. Pleochroismus dunkelorangerot-grünlichgelb-dunkelorangegelb. Ein anderes von STOBBE u. KRETZSCHMAR dargestelltes Tetraphenylfulgid bildet dünne, nach dem optischen Verhalten und den Ätzfiguren trikline, stark pleochroitische (drachenblutrot-orangegelbe) Lamellen, so daß die Substanz dimorph sein dürfte. — 33. *Allotetraphenylfulgid.* Trikline Prismen oder dicke Tafeln, 0,85514 : 1 : 0,43382, $\alpha = 88° 4'$, $\beta = 120°$, $\gamma = 100° 51'$. — 34. *Isotetraphenylfulgid* (Zus. wie 32. und 33.). Rhombische Tafeln oder Doppelpyramiden, 0,80544 : 1 : 1,57228. Sehr gute Spaltbarkeit nach c. Für gelbes Licht ist a, für rotes b die optische Achsenebene. — 35. *1,2-Dihydro-1-diphenyl-4-phenylnaphthalindicarbonsäureanhydrid* ein Photoanhydrid der Tetraphenylfulgide. Monokline oder (?) trikline Nadeln. Pleochroismus citronengelb-wassergrün-gelbgrün. — Bisdiphenylenfulgide. 36. *Bisdiphenylenfulgid.* Opake, kleine Prismen oder Tafeln, monoklin, 1,48 (52) : 1 : 2,48 (91), $\beta = 107° 6' 30''$. — 37. *Allobisdiphenylenfulgid.* 2 Modifikationen: a) rote, trikline Säulen oder Tafeln; b) gelbe, schlechte, sechsseitige, augenscheinlich auch trikline Schuppen. — 38. *Isobisdiphenylenfulgid.* Monokline Tafeln oder kurze Säulen, 0,83762 : 1 : 1,03468, $\beta = 106° 48' 30''$. Sehr gute Spaltbarkeit nach b. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 155—81. 14/7. Budapest.) ETZOLD.

S. Hametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.* Die Salpetersäure wirkt auf gesättigte KW-stoffe in zweierlei Weise ein; sie kann oxydieren und nitrieren. Die letztere Wrkg. wurde von M. KONOWALOW entdeckt und von ihm u. MARKOWNIKOW in zahlreichen Arbeiten studiert. Bei der Ausführung dieser Rk. machte sich als Übelstand geltend, daß man nur mit verd. S. arbeiten konnte — konz. S. lieferte soviel Oxydationsprodd. — und diese nur beim Erhitzen in Einschmelzröhren zur Rk. gebracht werden konnte. Dem Vf. ist es gelungen, Verhältnisse zu finden, unter denen ein erfolgreiches Nitrieren in offenen Gefäßen möglich ist. Als Versuchsobjekt diente zunächst eine Naphthafraktion (kaukasische Naphtha?) vom Kp. 142—144°, welche hauptsächlich *Hexahydropseudocumol* enthält. — In früheren Verss. zog man nur die Konzentration der S., nicht aber deren relative M. in Betracht. Indessen kann man a priori sagen, daß die M. eines so starken Reagenses, wie HNO_3, in bemerkbarer Weise das Reaktionsresultat beeinflussen muß. Der Vf. Verss. bestätigen diese Voraussetzung. Er benutzte HNO_3 der D. 1,3. Um das Stoßen beim Kochen zu ver-

Digitized by Google

meiden, wirft er 20—25 mg Aluminiumdraht in das Reaktionsgefäß. — Die Ausbeute an Mononitroprod. ist am größten bei 1 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. KW-stoff. Sie sinkt bedeutend bei der Vergrößerung der Säuremenge. Dagegen hängt die Menge der gewonnenen Polynitroverbb. wenig von der M. der zur Rk. benutzten HNO_3 ab. — Die Erhöhung der Temp., des Druckes und der Konzentration der S. wirken nur beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Man kann daher dieselbe Ausbeute an Nitroprod. mit SS. ganz verschiedener Konzentration erhalten, wenn man nur die Temp. und den Druck entsprechend wählt, um noch eine annehmbare Dauer der Rk. zu erzielen. — Dagegen wirken die M. der HNO_3 und die Dauer der Einw. bestimmend auf die Reaktionsrichtung, indem bei der Vergrößerung dieser beiden Faktoren die Menge der Oxydationsprodd. zunimmt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 184—92. 6/6. [27/12. 1907.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

J. Schindelmeiser, *Über das Sesquiterpen aus dem Oleum Cadinum*. Das von LEPESCHKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 126; C. **1908**. I. 2040) beschriebene neue Sesquiterpen, welches zusammen mit dem Cadinen im Oleum Cadinum vorkommt, ist identisch mit dem Sesquiterpen von TRÖGER u. FELDMANN (Arch. der Pharm. **236**. 692; C. **99**. I. 429) und vom Vf. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. Dorpat **14**. 31). Ergänzend wäre zu erwähnen, daß man das Ausgangsmaterial in äth. Lsg. mit HCl bearbeitet und dann das krystallinische Dichlorhydrat des Cadinens entfernt. Es verbleibt das fl. *Dichlorhydrat des neuen Sesquiterpens*, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$; $Kp._{12}$ 160—164°; $D.^{20}$ 1,114; optisch inaktiv. Aus dem Dichlorhydrat erhält man in gewöhnlicher Weise das *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, vom Kp. 263—265°; $D.^{20}$ 0,908; n_D = 1,5006; optisch inaktiv. — Der KW-stoff von LEPESCHKIN war unrein; er enthielt beträchtliche Mengen von Cadinen. Auch die weitere Schlußfolgerung desselben Autors, daß beim Erhitzen des neuen Sesquiterpens mit HCl ein isomeres Sesquiterpen, etwa Humulen entstehe, beruht auf einem Irrtum. Vielmehr hatte LEPESCHKIN höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und dem neuen Sesquiterpen unter den Händen. — Das reine *Cadinen* absorbiert sehr leicht Sauerstoff und verwandelt sich in eine sirupöse M. ($D. > 1$) unter Drehungsverminderung. Dieses Prod. zers. leicht wss. Jodkalium- oder Jodwasserstoffsg. und oxydiert As_2O_3 zu As_2O_5. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 181—84. 6/6. Dorpat.) LUTZ.

William Godden, *Kondensationsprodukte der Aminopinendicarbonsäure. Aminopinendicarbonsäure* (TILDEN, BLYTHER, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1563; C. **1907**. I. 252) spaltet beim Schmelzen $1CO_2$ ab; bei kürzerem Erhitzen auf F. scheint ein salzartiges Selbstkondensationsprod., F. 263°, zu entstehen, aus dem die S. beim Krystallisieren aus W. regeneriert wird. 5 g Aminosäurechlorhydrat kondensieren sich mit 1,4 g Glycin in Ggw. von 30 ccm A. durch 4-stdg. Erhitzen auf 110—120°; *Verb.* $C_{16}H_{22}O_5N_2$ bildet farblose Nadeln aus W., F. 234—236°; $Cu(C_{12}H_{21}O_5N_2)_2$, violette Nadeln aus W.; $C_{12}H_{22}O_5N_2 \cdot HCl$, Krystalle aus W. Die Kondensation mit Asparaginsäure erfolgt unter gleichen Bedingungen zwischen 1 Mol. Asparaginsäure und 2 Mol. Aminopinendicarbonsäure; *Verb.* $C_{26}H_{41}O_{10}N_3$, farblose Nadeln aus W.; $Cu \cdot C_{26}H_{39}O_{10}N_3$, violette Nadeln aus W. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 144. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1171—73. Juni. London. Royal College of Science.) FRANZ.

Fritz Ullmann und **Meinrad Gschwind**, *Studien in der Stilbenreihe*. Nach THIELE und ESCALES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2842; C. **1901**. II. 989) kondensiert sich 2,4-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd zu Dinitrostilben. Ersetzt man ab-

Digitized by Google

wechselnd eine der Nitrogruppen des Dinitrotoluols durch die Carboxyl-, Sulfo- oder Cyangruppe, so lassen sich auch diese Verbb. mit Benzaldehyd in Ggw. von Pyridin kondensieren. Auch 2,4,6-Trinitrotoluol reagiert mit Benzaldehyd. Dagegen konnte eine Umsetzung zwischen o-, bzw. p-Nitrotoluol u. Benzaldehyd nicht erzielt werden. — Beim Erhitzen von 2-Nitrotoluol-4-sulfamid mit Benzaldehyd u. Piperidin auf 150—170° erhält man das *2-Nitrostilben-4-sulfamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$; gelbe Nadeln aus Bzl. + wenig A., F. 184°; l. in A., Ä., Eg., ll. in sd. Eg., swl. in W., l. in NaOH mit gelber Farbe. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in Ggw. von A. gibt die Nitroverb. das *2-Aminostilben-4-sulfamid*, $C_{14}H_{14}O_2N_2S$; Blättchen aus A., F. 206—207°; wl. in Ä., l. in Eg. und A. mit blauer Fluorescenz. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{16}O_3N_2S$. Nadeln aus verd. A., F. 205°; ll. in A. und Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl. — *4-Nitrotoluol-2-sulfanilid*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, aus Nitrotoluolsulfochlorid und Anilin erhalten; Rhomben aus A., F. 148°; l. in Eg., h. A., wl. in Bzl., swl. in Ä. — Das Anilid gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin das *4-Nitrostilben-2-sulfanilid*, $C_{20}H_{16}N_2S$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 206°; wl. in A., swl. in Ä. und Bzl.

Beim Erhitzen von 2-Nitro-4-tolunitril mit Benzaldehyd und Piperidin auf 140—160° wird das *2-Nitro-4-cyanstilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$, erhalten; gelbe Nadeln aus Eg., F. 170°, l. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. — *Dibromid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$. Nadeln aus Bzl.-Lg., schm. bei 155—160° unter Zers., ll. in Bzl. u. Eg., weniger l. in Ä. und A. — Durch $SnCl_2$ + HCl in Ggw. von A. wird die Nitroverb. zu dem *2-Amino-4-cyanstilben*, $C_{15}H_{12}N_2$, reduziert; gelbe Krystallkörner aus Bzl. + Lg., F. 123°; ll. in Bzl., Essigsäure u. Ä. mit blauer Fluorescenz; läßt sich nur schwierig diazotieren. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{14}ON_2$. Nadeln, F. 220°, ll. in A. u. sd. Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl. — Beim Kochen des obigen Nitrocyanstilbens mit 20%ig. alkoh. KOH entsteht die *2-Nitrostilben-4-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 236°; wl. in k. A., ll. in sd. A., Eg. u. Bzl.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — Bei der Kondensation des 2-Nitrotoluol-4-carbonsäureesters mit Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin entsteht statt des erwarteten Esters die eben beschriebene S. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in Ggw. von A. gibt die Nitrosäure die *2-Aminostilben-4-carbonsäure*, $C_{15}H_{13}O_2N$; gelbes Krystallpulver aus Xylol + Lg., F. 197—198°; ll. in A., Essigsäure, Ä., wl. in Bzl.; die Lsgg. fluorescieren blaugrün. — Das aus 4-Nitro-2-tolunitril, Benzaldehyd und Piperidin bei 120—140° erhaltene *4-Nitro-2-cyanstilben*, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, krystallisiert aus Eg. in gelben Nadeln vom F. 142°, ll. in sd. Eg., wl. in Ä. — Beim Erwärmen von 2,4,6-Trinitrotoluol, Benzaldehyd und Piperidin in A. auf 40° erhält man das *2,4,6-Trinitrostilben*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$; gelbe Nadeln aus sd. Essigsäure; F. 156°; ll. in Bzl., wl. in sd. A. und Ä. — Das aus Trinitrotoluol und p-Nitrobenzaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin erhaltene *2,4,6,4'-Tetranitrostilben*, $C_{14}H_8O_8N_4$, wird in gelben, bei 196° schm. Nadeln erhalten; ll. in sd. Eg., wl. in Bzl., kaum l. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2291—97. 11/7. [13/6.].) SCHMIDT.

Th. Rotarski, *Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle. Dianisyltstrylen*, $C_{16}H_{16}O_2$ = $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot)_2$, schm. bei 225° zu einer trüben Fl. und wird bei 238° klar (vgl. FITTIG, POLITIS, LIEBIGs Ann. **255**. 307; C. **90**. I. 527); Doppeltbrechung wurde von O. LEHMANN festgestellt. Der Umstand, daß diese Verb. eine flüssig-krystallinische Phase besitzt, die beim Umkrystallisieren nicht verschwindet, zeigt, daß auch bei der Methoxyzimtsäure die anisotrop-flüssige Phase durch die den beiden Verbb. gemeinsame Gruppe $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot$ existensfähig wird. Zur Darst. der Verb. werden die reagierenden Stoffe nach den Vorschriften genannter Autoren entwässert, darauf 50 Stdn. bei 115—130° erhitzt, das Prod. mit

Digitized by Google

Alkali behandelt, der Überschuß ausgewaschen, der Nd. mit h. A. extrahiert; beim Umkrystallisieren der zurückbleibenden weißen Schuppen aus h. Bzl. resultieren glänzende Blättchen mit violetter Fluorescenz, die auch die Bzl.-Lsg. zeigt. Beim Abkühlen der Bzl.-Lsg. scheiden sich lange Prismen ab, die so dünn sind, daß sie durch Konvektionsströmungen in undulierende Bewegungen versetzt werden.

p-Methoxyzimtsäure, B. nach PERKIN, doch nicht im zugeschmolzenen Rohr, sondern in einem offenen Kolben. F. 170°, Klärungstemp. 185°. Wurde anstatt Anisaldehyd Anisoin verwandt, fand keine B. von Methoxyzimtsäure statt. Bei der ebullioskopischen Unters. hatte die S. das einfache Mol.-Gew. Durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde F. und Klärungstemp. nicht verschoben. Durch Dest. des Ca-Salzes wird ein bei Zimmertemp. nicht krystallisierendes Harz erhalten; da sie durch kons. H_2SO_4 nicht verändert wird, ist sie als die gewöhnliche Form anzusehen, resp. sind bei ihr die stabile, gewöhnliche, und die labile, Alloform, identisch. Beim Lösen in kons. H_2SO_4 unter Erwärmen tritt zuerst eine hellgelbe, dann purpurrote Färbung ein. Bei vielen Rkk., bei denen die Zimtsäure in ihre Isomeren übergeht, wird die Methoxyzimtsäure, wie aus dem Original näher zu ersehen ist, nicht angegriffen.

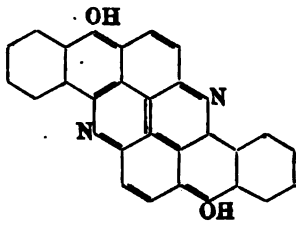
p-Methylaminobensalphenylhydrazin, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, schmilzt bei 170° zu einer trüben Fl., die sich bei 190° klärt; die entsprechende Äthylverbindung hat die Schmelztemp. 160° u. wird bei 182° klar (DRP. 108026; C. 1900. I. 1114). — *Diäthylbensidin*, $(C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4—)_2$, schmilzt rein bei 115,5° zu einer trüben, milchweißen Fl., die bei 120,5° klar wird. — *Bisdiphenylmethylolbiphenyl*, $[(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4—]_2$, schm. bei 160° zu einer trüben Fl., die bei 186° klar wird; das Chlorid hat den F. 219° und Klärungspunkt 223°; ob es sich hier um flüssige Krystalle handelt, ist fraglich. — *Methoxyzimtaldazin*, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : N—)_2$. B. aus Methoxyzimtaldehyd und Hydrazinsulfat in alkal. Lsg. nach den Vorschriften für die Darst. des Anisaldazins (vgl. BÜHNER, Dissert. Marburg 1906), gelbe Krystalle aus Bzl., F. 210°, Klärungspunkt 218°, hat eine krystallinisch-flüssige Phase, zers. sich beim ersten Schmelzen und erstarrt dann, ohne trübe zu werden; gibt mit kons. H_2SO_4 eine purpurrote Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1994—98. 27/6. [20/5.].) BUSCH.

Perrier und **Caille**, *Über einige Derivate des Phenyl-β-naphthylketons*. Das nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methode erhältliche Phenylnaphthylketon ist paramagnetisch und wird durch H_2SO_4 orangerot gefärbt. — *Phenyl-β-naphthylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_{10}H_7$, durch Reduktion des Ketons mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus A., F. 83°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Toluol und Lg., ist diamagnetisch, wird durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. *Benzoat*, diamagnetische Blättchen, F. 110°, unl. in W., ll. in A., Lg. u. Ä., l. in Bzl., Toluol u. CS_2, wird durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. — *Oxim* des Phenylnaphthylketons, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot C_{10}H_7$, weiße Krystalle aus A., F. 133°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Toluol u. Aceton, wl. in CS_2, Lg., CCl_4, wird durch H_2SO_4 orangerot gefärbt. — *Phenylhydrazon* des Phenylnaphthylketons, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7$, schwach gelbliche, paramagnetische Krystalle aus A., F. 123°, nehmen an der Luft u. am Licht eine blaßrote Färbung an, unl. in W., l. in Chlf., CS_2, CCl_4, Bzl., wird durch H_2SO_4 grün gefärbt. — *Semicarbazon* des Phenylnaphthylketons, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_{10}H_7$, weiße Krystalle aus A., F. 175°, unl. in W. u. Lg., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und CS_2. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 736—39. 20/6. Rennes. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

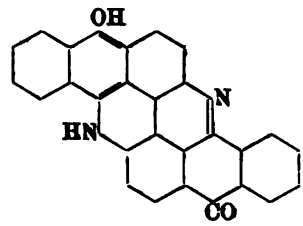
Roland Scholl, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. X. Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens und die Beziehungen zwischen ihrer Farbe und Konstitution*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1691; C. 1907. I. 1798.)

Digitized by Google

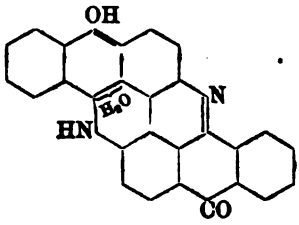
I.



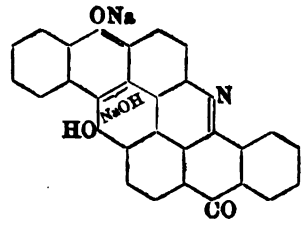
II.



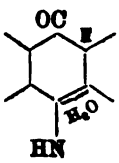
III.



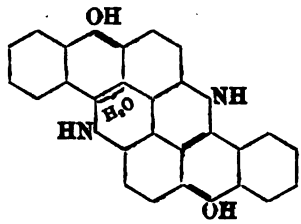
IV.



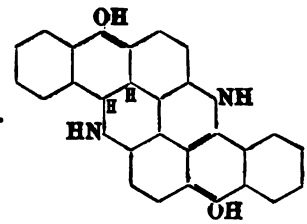
V.



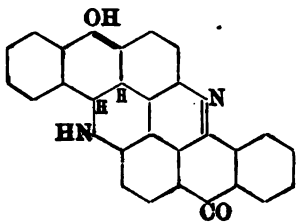
VI.



IX.



VII.

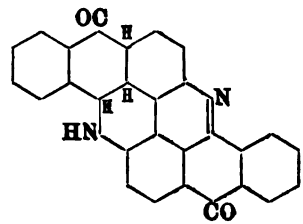


Rot.

(Säure)

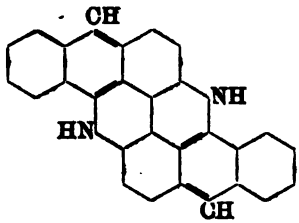
(Lauge oder indiff. Mittel)

VIII.

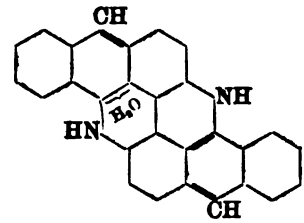


Grün.

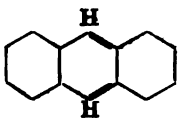
X.



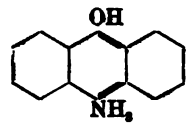
XI.



XII.



XIII.



XIV.

Während Anthrachinonazin der Reduktion 3 Angriffspunkte bietet, nämlich die beiden Anthrachinonchromophore und das Azinchromophor, hat Flavanthren nur 2, die beiden Chinonimidchromophore. Dementsprechend wurden gegenüber den

Digitized by Google

11 bekannten Reduktionsprodd. des Anthrachinonazins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 935; C. 1907. I. 1133) beim Flavanthren bisher nur 7 beobachtet, nämlich ein Dihydroflavanthren, 2 Tetrahydro- (α u. β), 2 Hexahydroflavanthrene (α u. β) und 2 Desoxyderivate des α-Tetrahydroflavanthrens, nämlich die sauerstofffreie Stammbase des Farbstoffs, Flavanthrin und ein Flavanthrinol. Dihydro-, α-Tetrahydro-, α Hexahydroflavanthren, Flavanthrin u. Flavanthrinol existieren außerdem in einer hydratisierten Form, worin die Bestandteile des W. in sehr fester, atomistischer Bindung enthalten sind. — Sämtliche Reduktionsprodd. unterscheiden sich vom Flavanthren durch ihre stärkere Basizität.

Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens. Für das bei der Reduktion (s. u.) als Hydrat entstehende *Dihydroflavanthren* kommen Formel I. und II. in Betracht. Die Analogie des Flavanthrens mit dem Anthrachinonazin, die Zusammensetzung der Di-Na-Verb. des Dihydroflavanthrens, welche nur 1 Na-Atom in enolsalzartiger Bindung, das andere als angelagertes NaOH enthält, ferner der Umstand, daß die blaue Küpe mit Benzoylchlorid kein Dibenzoylderivat, sondern ein alkaliunl. Monobenzoyldihydroflavanthren gibt, beweisen Formel II. Die Hydratisierung des Dihydroflavanthrens muß, da Flavanthren selbst kein Hydrat bildet, an dem durch die Reduktion entstandenen Aminophenolkern erfolgt sein. *aci-Dihydroflavanthrenhydrat* hat demgemäß Formel III., sein Di-Na-Derivat Formel IV. Der freien Verb. dürfte, entsprechend den Erscheinungen beim β-Tetrahydroflavanthren, die Ketoform V. zukommen. — Die Verstärkung der basischen Natur durch Reduktion des Flavanthrens zum Dihydroflavanthren kann nur darauf beruhen, daß das eine N-Atom seinen Charakter als β-Aminoanthrachinonstickstoff verloren hat. Die Salzbildung erfolgt also an dem bei der Reduktion nicht direkt in Mitleidenschaft gezogenen N-Atom. — Aus der Tatsache, daß *α-Tetrahydroflavanthrenhydrat* beim Ansäuern seiner alkal. Lsg. in Dihydroflavanthrenhydrat übergeht, folgt, daß der reduzierte u. zugleich „hydratisierte" Kern des letzteren unverändert darin enthalten ist, also Formel VI. — *β-Tetrahydroflavanthren* gibt kein Hydrat, die H-Addition ist also an der Stelle erfolgt, an die ein Dihydroflavanthren die Bestandteile des H_2O gebunden sind — also Formel VII (in alkal. Lsg.). Das freie α-Tetrahydroflavanthrenhydrat ist nicht bekannt, wohl aber das freie, recht beständige β-Tetrahydroflavanthren. Der Farbenumschlag in Grün beim Ansäuern seiner roten alkal. Lsg. ist vermutlich bedingt durch Umlagerung in die Ketoform VIII., die sich beim Lösen in Alkalien u. vielleicht auch in indifferenten organischen Mitteln wieder enolysiert. — Für das noch nicht isolierte *β-Hexahydroflavanthren* (das α-Isomere wird später beschrieben) folgt Formel IX. — Das letzte Reduktionsprod. des Flavanthrens ist die als *Flavanthrin* bezeichnete braune Stammbase $C_{28}H_{16}N_2$, für die aus Analogiegründen die dem meso-Anthramin entsprechende Formel X. die wahrscheinlichste ist. Ihr *Hydrat* hat dann, in Analogie mit den Hydraten der übrigen Reduktionsstufen, Formel XI.

Die obigen Formeln wurden entwickelt unter Zugrundelegung der Annahme von der **o-chinoiden Struktur des Anthracens** (XII.). B. u. Eigenschaften der Flavanthrenreduktionsprodd. mit Säurecharakter lassen sich nur von diesem Standpunkt aus ungezwungen erklären. Von den beiden möglichen Formulierungen (XIII. und XIV.) des dem aci-Dihydroflavanthren zugrunde liegenden, unbekannten meso-Anthraminophenols läßt nur die o-chinoide asymmetrische Additionen von H_2O u. 2H an Nachbar-C-Atomen des mittelständigen Ringes zu.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Reduktionsprodukte des Flavanthrens. Die sukzessive Farbenänderungen bei der Reduktion des Flavanthrens (vgl. Tabelle) sind ein prägnantes Beispiel für den Satz: „Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere

Digitized by Google

in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein":

	Eigenfarbe	Farbe der alkal. Lsg.
Flavanthren	gelb	—
Dihydroflavanthrenhydrat	blaugrün	blau
Dihydroflavanthren	grün	—
α-Tetrahydroflavanthrenhydrat	—	braun
β-Tetrahydroflavanthren	grün	rot
β-Hexahydroflavanthren	—	gelb
Flavanthrinhydrat	olivbraun	—
Flavanthrin	braun	—

Durch Addition von 2H und 1 Mol. H_2O an den einen der beiden Anthrachinonimidchromophore des Flavanthrens u. die damit verbundene Herst. der auxochromen Aminogruppe wird sein Gelbbraun zu Blau vertieft. Bei Ersatz des addierten H_2O durch 2 weitere H-Atome an denselben Kern — B. der roten Lsg. des β-Tetrahydroflavanthrens — tritt zwar dem Dihydroflavanthrenhydrat gegenüber Erhöhung der Farbe ein, eine Vertiefung gegenüber dem Flavanthren bleibt aber mit ihren Ursachen bestehen. Wird dagegen auch der 2. Anthrachinonimidkern hydriert unter B. des α-Tetrahydroflavanthrenhydrats und β-Hexahydroflavanthrens, dann springt die Farbe wieder zu der des Flavanthrens hinauf. Die Farben des Flavanthrins und Flavanthrinhydrats entsprechen dem Umstand, daß beide Verbb. gewissermaßen hochsubstituierte Kombinationen von β-Anthramin (gelb) mit meso-Anthramin (goldgelb) darstellen. Die beiden Verbb. sind neue Belege für die chromophore, daher o-chinoide Natur des Anthracens.

Experimentelles. (Von **R. Scholl** und **Karl Holdermann.**) Zur Darst. von *Dihydroflavanthrenhydrat*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$ = III., suspendiert man 5 g Flavanthren in 330 g W., küpt mit 50 g 50%ig. NaOH und 170 g Na-Hydrosulfitlsg. (D. 1,074) ½ Stde. bei 60—65°, filtriert die Küpe in einen geschlossenen, von H durchströmten Kolben u. zers. die abgeschiedene Di-Na-Verb. nach dem Wiederauflösen in verd. NaOH u. etwas Hydrosulfit mit Eg. Das Hydrat ist ein dunkles, krystallinisches, kupferglänzendes Pulver, trocken bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig; oxydiert sich bei 100° zu Flavanthren, desgleichen k. in feuchtem Zustand nach wenigen Stdn. Besonders luftempfindlich in gel. Form, namentlich bei Ggw. alkal. Mittel; wl. in k. Cumol mit grüner Farbe; die Lsg. scheidet bei 50—60° Flavanthren ab. Viel oxydabler ist die Lsg. in Pyridin, worin es auch in der Hitze schwer mit blauer Farbe l. ist. Etwas leichter l. ist es, ebenfalls blau, in Chinolin. Die bei gelindem Erwärmen mit verd. NaOH entstehende blaue Küpe scheidet an der Luft sofort Flavanthren ab. Luftbeständig ist dagegen die Lsg. in sd. alkoh. KOH, da dieses Mittel der Oxydation entgegenwirkt und selbst Flavanthren langsam zu der blauen Küpe reduziert. Ferner ist das Hydrat luftbeständig in Ggw. starker SS., durch die es leicht in Salze verwandelt wird. Kons. H_2SO_4 l. mit grasgrüner Farbe. — *Dinatriumdihydroflavanthrenhydrat*, $Na \cdot C_{28}H_{19}O_2N_2 \cdot NaOH$ = IV.; verfilzte, bronzeglänzende Nädelchen, trocken relativ luftbeständig, gibt aber mit W. oder A. an der Luft sofort Flavanthren. In der blauen Küpe in bezug auf das addierte NaOH hydrolytisch gespalten. — Das Hydrat III. beginnt bei 110—120° im CO_2-Strom langsam W. abzuspalten; durch mehrstündiges Erhitzen auf 150—170° erhält man *Dihydroflavanthren*, $C_{28}H_{14}O_2N_2$ = II.; grünes Pulver, weit luftbeständiger als das Hydrat, geht erst durch mehrtägiges Liegen an der Luft völlig in Flavanthren über. Durch gelindes Erwärmen mit verd. NaOH entsteht die blaue Küpe des Hydrats; l. in kons. H_2SO_4 mit grasgrüner Farbe, die bei Zusatz von kons.

Digitized by Google

HNO_3 in Orangegelb umschlägt. Bei kurzem Erwärmen mit kons. HCl entsteht unter Übergang der blaugrünen Farbe in Grün das *Hydrochlorid*, $C_{28}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. — *O-Benzoyldihydroflavanthren*, $C_{28}H_{18}O_3N_2$, entsteht aus der blauen Küpe durch abwechselndes Behandeln mit Benzoylchlorid u. 25%ig. NaOH bei 30° im H-Strom; rotbraunes Pulver (aus sd. Bzl. oder Toluol mit viel Lg.), färbt sich bei ca. 205° dunkler, F. gegen 220° unter Zers.; unl. in Lg., swl. in A. und Ä., besser in Bzl.-KW-stoffen mit braunroter Farbe und grüner Fluorescenz; unl. in wss. und alkoh. KOH; wird durch sd., alkoh. KOH langsam unter Rückbildung der blauen Küpe verseift. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit kons. HNO_3 orangerot.

Erhitzt man 10 g Flavanthren mit 400 ccm 7,5%ig. NaOH und 30 g Zinkstaub ca. 5 Min. auf 70—80°, filtriert die grüne Fl. in einen H-durchströmten Kolben, füllt etwas Zinkstaub, 500 g W. und 50 g 25%ig. NaOH nach und schüttelt, so nimmt die beim Filtrieren wieder blau gewordene Fl. bald über Grünblau, Grün und Gelbgrün eine braune Farbe an und enthält dann neben etwas *α*-Hexahydroflavanthrenhydrat hauptsächlich *α-Tetrahydroflavanthrenhydrat* (VI.). Die Küpe ist äußerst lichtempfindlich; beim Ansäuern in einer H-Atmosphäre entsteht Dihydroflavanthrenhydrat. — *β-Tetrahydroflavanthren*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$ = VII., bezw. VIII., entsteht durch 24-stdg. Erhitzen von 5 g Flavanthren mit 30 g HJ (D. 1,7) u. 1 g rotem P auf 170° und Aufkochen des entstandenen HJ-Salzes mit Sodalsg. Die freie Verb. (Ketoform) ist ein grünes Pulver von grünem Strich, unl. in den gebräuchlichen Solvensien bei gewöhnlicher Temp., swl. in Anilin und Chinolin mit roter Farbe; in dünner Schicht erscheinen die Lgg. grün. In h., hochsiedenden Mitteln rot l., vielfach, z. B. in Naphthalin und Benzoesäureester, mit leuchtender, fleischfarbener Fluorescenz. In h. Nitrobenzol erfolgt unter Mitwrkg. des Lösungsmittels rasch Oxydation zu Flavanthren. Bei gewöhnlicher Temp. luftbeständig, oxydiert sich über 100° an der Luft langsam zu Flavanthren. Gibt sowohl mit SS., selbst Essigsäure, als auch mit Alkalien — bei diesen unter Übergang in die Enolform — leicht hydrolysierbare Salze; l. in kons. H_2SO_4 mit violetter, in kons. HNO_3 mit gelbstichig roter Farbe. Gibt mit verd. HCl und H_2SO_4 Chlorid und Sulfat als schwarze Ndd. Beim Übergießen mit kons. KOH entsteht ein fast schwarzes Salz. Die Verb. ist l. in verd. wss. Alkalien mit gelbstichig roter Farbe, leichter in alkoh. Alkalien mit derselben Farbe und rotbrauner Fluorescenz; beim Ansäuern der alkal. Lsg. fällt die freie, grüne Verb. Die alkoh.-alkal. Lgg. sind, namentlich h., ziemlich luftbeständig, die wss.-alkal. Lgg. sind luftempfindlicher. Mit alkal. Ferricyankalium entsteht Flavanthren, mit Zinkstaub in alkal. Lsg. *β*-Hexahydroflavanthren. — Die h. Lsg. in Pyridin gibt mit Benzoylchlorid *Dibenzoyl-β-tetrahydroflavanthren*, $C_{42}H_{24}O_4N_2$; citronengelbe, mkr. Prismen, sll. in sd. Anilin und Nitrobenzol, in letzterem mit grüner Fluorescenz. Wird am Licht oberflächlich braun, beim Reiben stark elektrisch. Spaltet sich bei längerem Erhitzen der Lsg. in Nitrobenzol unter B. von Tetrahydroflavanthren und gleichzeitiger Oxydation desselben. — *β-Hexahydroflavanthren* = IX., aus *β*-Tetrahydroflavanthren in alkal. Lsg. mit Zinkstaub; gelb l. in Alkalien. Die Lsg. ist äußerst luftempfindlich.

Flavanthrinhydrat, $C_{28}H_{19}ON_2$ = XI., entsteht durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g Flavanthren mit 40 g HJ (D. 1,7) und 1 g rotem P auf 207—210° und Aufkochen des gel. HJ-Salzes mit verd. Sodalsg.; grünlichbraunes Pulver, unl. in tiefsiedenden Mitteln, l. in hochsiedenden, aber unter Anhydrisierung. Bei 115° luftbeständig. Rotviolett l. in kons. H_2SO_4; mit kons. HCl entsteht ein schwarzes Salz. In kons. HNO_3 bei 40—50° purpurrot l.; beim Kochen entsteht Flavanthren. — Beim Erhitzen des Hydrats mit hochsiedenden, indifferenten Solvensien oder für sich auf 200° entsteht *Flavanthrin*, $C_{28}H_{16}N_2$ = X. Braune Nadeln mit grün metallischem Oberflächenglanz (aus h. Anilin). 100 Tle. sd. Nitrobenzol l. 2,5—3 Tle. Flavanthrin.

Digitized by Google

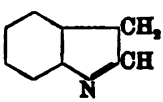
Sintert bei ca. 380°, F. ca. 390°. Grünblau l. in kons. H_2SO_4 mit braunroter Fluorescenz, grün in k., kons. HNO_3 mit roter Fluorescenz. Die Lsg. in kons. H_2SO_4 gibt mit Oxydationsmitteln ($K_2Cr_2O_7$) Flavanthren. — Nach Verss. von **R. Behn u. Max Kunz** entsteht Flavanthrin auch durch Erhitzen von Flavanthren mit der 8—10-fachen Menge Zinkstaub, ferner durch 4—5-stdg. Kochen mit 1 Tl. Zinkstaub und 10 Tln. Acetanhydrid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2304—28. 11/7. [12/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.) HÖHN.

W. Oechsner de Coninck, *Beobachtung über die Einwirkung von Schwefel auf Acetylengas.* Der Vf. bestätigt die Angabe von CAPELLE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 150; C. **1908**. I. 1279), insofern auch er aus geschmolzenem Schwefel und und Acetylen bei Luftabschluß kein Thiophen erhalten konnte. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 305. 7/3. [27/2.*] Montpellier.) BLOCH.

A. Angeli und **Eugenio Morelli**, *Neue Studien über die Indole.* ANGELI und Mitarbeiter haben gezeigt, daß alle Indole und Pyrrole, die ein H-Atom in β-Stellung frei haben, mit salpetriger Säure Oxime (Formel I.) liefern. Die früher angenommene Nitrosoformel (Formel II.) ist, außer aus anderen, bereits früher gegebenen Gründen, auch deshalb ausgeschlossen, da das *β-Nitrosophenylindol* in Form des Na- oder Ag-Salzes mit C_2H_5J einen roten *Äthylester*, $C_{16}H_{14}ON_2$, F. 45°, ll. in den meisten Solvenzien, liefert, der mit Zn und Essigsäure in alkoh. Lsg. das *Aminophenylindol* von EMIL FISCHER (Formel III.) bildet und daher die Formel IV. besitzen muß. Eine analoge Konstitution haben auch die *β-Nitroindole* (unter der Form der Salze) (Formel V.), die Vff. aus den Indolen (oder Pyrrolen) durch Einw.

I. $C_6H_4\langle^{C:NOH}_{N}\rangle CR$ II. $C_6H_4\langle^{C(NO)}_{NH}\rangle CR$ III. $C_6H_4\langle^{CNH_2}_{NH}\rangle CR$ IV. $C_6H_4\langle^{C:N(OC_2H_5)}_{N}\rangle CR$

V. $C_6H_4\langle^{C:NO_2H}_{N}\rangle CR$ VI. $C_6H_4\langle^{CHNH_2}_{N}\rangle CR$ VII. $C_6H_4\langle^{C:CHOH}_{N}\rangle CCH_3$

VIII. 

IX. $C_6H_4\langle^{C:NC_6H_5}_{N}\rangle CC_6H_5$ X. $C_6H_4\langle^{C:NC_6H_5}_{N}\rangle CCH_3$

von Äthylnitrat bei Ggw. von met. Na oder auch durch Oxydation der entsprechenden Nitrosoderivate gewannen, ferner wahrscheinlich auch die *Aminoderivate* (Formel VI.), die bekanntlich Diazoprodd. liefern, sowie die entsprechenden *Oxymethylenverbb.* (VII.). Alle diese Formen leiten sich von einem *Indol* in der tautomeren Form (VIII.) ab, das sich mit dem Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2C:N$, vergleichen läßt. Wie dieses nach EHRLICH u. SACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2341; C. **99**. II. 708) mit wahren Nitrosoverbb., z. B. mit Nitrosobenzol, nach der Gleichung: $C_6H_4CH_2CN + ONC_6H_5 = H_2O + (C_6H_5)(CN)C:NC_6H_5$ reagiert, liefern auch Indol, α-substituierte Indole und Pyrrole die entsprechenden Prodd. So entsteht aus sd. alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen von α-Phenylindol und Nitrosobenzol bei vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen alkoh. KOH in sehr heftiger Rk. die *Verb.* $C_{20}H_{14}N_2$ (Formel IX.), gelbrötliche Prismen (aus A.), F. 155°; in analoger Weise gibt α-Methylindol mit Nitrosobenzol die *Verb.* $C_{15}H_{12}N_2$ (Formel X.), gelbliche Krystalle, F. 183°, l. in HCl mit Rotfärbung, u. mit Nitrosodimethylanilin, $ONC_6H_4N(CH_3)_2$, die *Verb.* $C_{17}H_{17}N_3$, rote Nädelchen (aus Chlf.), F. 185°, l. in HCl mit Rotfärbung, am Licht sich braun färbend. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 697—702. 6/6. Florenz. Inst. f. höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

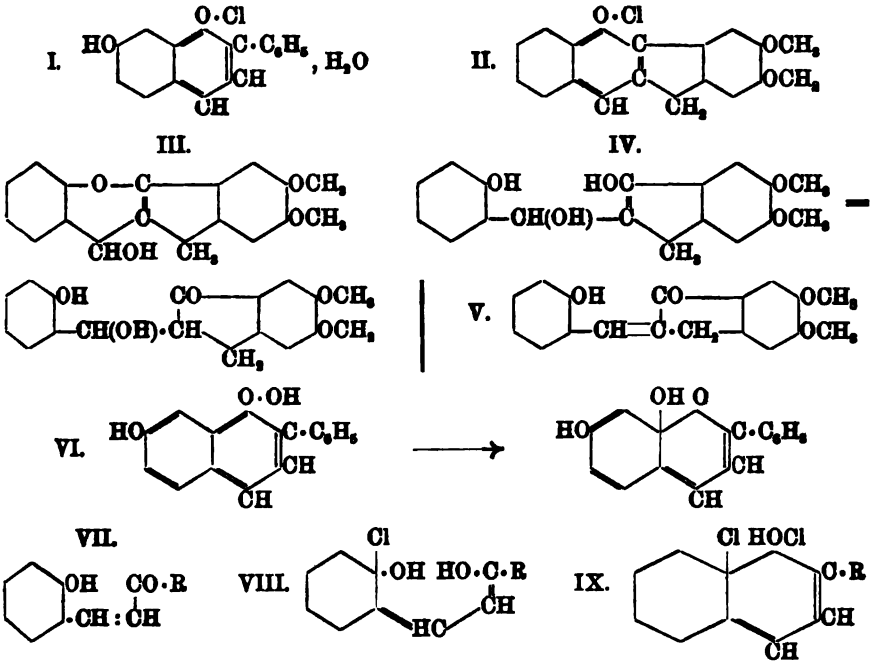
A. Windaus und **W. Vogt**, *Notiz über die α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure.* Nach dem von FRÄNKEL (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 158; C. 1906. I. 1616) angegebenen Verf. zur Darst. von Chlorhistincarbonsäure wurde stets die chlorfreie Imidazolylpropionsäure (65% der theoretischen Ausbeute) erhalten. Die von FRÄNKEL als *Chlorhistincarbonsäure* beschriebene Verb. ist Imidazolylpropionsäurechlorid, das sich bei FRÄNKEL infolge ungenügender Entfernung der HCl aus der Imidazolylpropionsäure gebildet hatte. Vff. stellten aus Histidin die wirkliche α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure dar, indem sie das mit HCl + $NaNO_2$ erhaltene Chlorhistincarbonsäurechlorhydrat in das Esterchlorhydrat verwandelten. Über das Oxalat wurde der freie Ester und aus diesem die α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure erhalten. — *Imidazolylpropionsäurechlorhydrat*, mit $1H_2O$ in großen, durchsichtigen Tafeln, l. in W. und A., unl. in Ä. F. 80°. *Chlorhistincarbonsäureäthylesterchlorhydrat.* B. aus Chlorhistincarbonsäure durch 4-stdg. Kochen mit 10%ig., alkoh. HCl. Oxalat. B. in äth. Lsg. aus dem Esterchlorhydrat mit äth. Oxalsäure und K_2CO_3. Vierseitige, aufeinandergeschichtete Blättchen. F. 161°. *α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure.* B. aus dem freien Ester durch mehrstündiges Kochen mit n. H_2SO_4. Nach der Entfernung der H_2SO_4 mit Baryt scheidet sich die S. in der kons. Lsg. ab. Kleine, derbe Prismen. F. 191°, l. in W., swl. in A., unl. in Ä. und Aceton. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 406—8. Juni. Freiburg i. Br. Med. Abt. des chem. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

William Henry Perkin jun. und **Robert Robinson**, *Synthese und Konstitution einiger, mit Brasilein und Hamatein verwandter Pyranolsalze.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., C. 1907. II. 1085.) Die *Bildung von γ-Pyranolen* durch Kondensation von o-Oxybenzaldehyden mit Ketonen mittels Chlorwasserstoff ist eine allgemeine. Die hierbei entstehenden Chlorhydrate sind offenbar Anhydrosalze, denn ihre Doppelsalze, besonders die mit $FeCl_3$, sind Anhydrosalze und haben fast dieselbe Farbe wie die Chlorhydrate, die auf gleiche Struktur zurückzuführen ist. Auch DECKER (LIEBIGs Ann. 356. 302; C. 1907. II. 1916) faßt die Chlorhydrate als Anhydrohydrochloride auf, doch wird man abweichend von DECKER zur Erklärung der Farbe diesen Verbb. eine o-chinoide Konstitution geben müssen. Hiernach käme man z. B. für das 7-Oxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)-anhydrochlorid zur Formel I., aus welcher eine Analogie mit den Salzen des Naphthoxanthhydrols (WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3300; C. 1901. II. 1166) zu erkennen ist, welche ebenfalls stark gefärbt sind und auf jeden Fall o-chinoid sein müssen.

Diese Pyranolsalze werden durch alkoh. KOH zu ungesättigten Ketonen aufgespalten, aus denen sie durch Kochen mit Salzsäure regeneriert werden. Bei der Spaltung entsteht zuerst die Pseudobase, das Pyranol, an welche H_2O angelagert wird; das hierbei entstehende Keton spaltet dann wieder H_2O ab. Für das 4'5'-Dimethoxy-2,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid II. ist III. das Pyranol, IV. das Aufspaltungsprod. u. V. das ungesättigte Keton. Die auch hier gebrauchte übliche Formulierung berücksichtigt die Farbe u. andere Eigenschaften der Pyranole nicht; sehr wahrscheinlich entsteht aus dem Oxoniumhydroxyd die Pyranolpseudobase [für das 7-Oxy-2-phenylbenzopyranol-(1,4)] nach dem Schema VI. Auch bei der Umkehrung erhält man Zwischenprodd. So bilden die ungesättigten Ketone (VII.) in Eg. mit HCl rote Hydrochloride (VIII.), welche durch W. zers. werden und beim Erwärmen in Oxoniumsalze übergehen; beim Arbeiten mit kons. HCl entstehen ebenfalls zuerst rote Salze, welche beim Erwärmen in Lsg. gehen, worauf Dichloride (IX.) krystallisieren, die durch W. unter Abspaltung von HCl in Anhydropyranolhydrochloride übergeführt werden. Die Formel VIII. ist unter sechs möglichen Formeln ausgewählt worden, weil ihre o-chinoide Konstitution die Farbe der Chloride erklärt; dasselbe leistet zwar noch eine andere Formel, doch wird VIII.

Digitized by Google

dieser vorgezogen wegen einer Analogie mit den N-freien Triphenylcarbinolen. Denn wenn auch BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3083; C. **1907**. II. 813) und ebenso TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3965; C. **1907**. II. 1844) nachgewiesen haben, daß die Salze der Triphenylcarbinole nicht p-chinoid sein können, so ist doch noch kein Beweis gegen die o-chinoide Konstitution erbracht. Der Übergang von VII. nach VIII. ist eine Addition an den beiden Enden einer Kette von drei konjugierten Doppelbindungen; verfolgt man den Vorgang an einem Modell, an dem alle Doppelbindungen aufgerichtet sind, so sieht man, daß die Addition an den räumlich einander am nächsten stehenden freien Bindungen erfolgt; ebenso liegen die Verhältnisse bei zwei konjugierten Doppelbindungen: die THIELEsche Theorie der Partialvalenzen kann also durch die BAEYERsche Spannungstheorie ersetzt werden.



Experimentelles. *7-Oxy-2-phenylbensopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_{13}O_2$,HCl (L), aus 5 g Acetophenon und 5 g β-Resorcylaldehyd in 25 ccm Eg. bei langsamem Einleiten von HCl unter Kühlung, orangegelbe Krystalle aus sehr verd. HCl, welche sich bei 152—153° dunkel färben, ohne bestimmten F. Chloroplatinat, $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2PtCl_4,2H_2O$, orangerote Krystalle; geht beim Umkrystallisieren aus Ameisensäure in die Anhydroform, $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2PtCl_4$, tieforange Krystalle, über. — *2,3-Indenobensopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid*, $C_{16}H_{11}O,FeCl_4$, aus 2 g 2'-Oxybenzal-α-hydrindon (PERKIN, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1073; C. **1907**. II. 601) in 50 ccm Eg. beim Kochen mit 25 ccm konz. HCl in 10 Min. und Zusatz von $FeCl_3$ zur entstandenen Lsg., hellgelbe Tafeln aus Eg., F. 175°, wl. in W., swl. in sehr verd. HCl und k. Eg.; die Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert blau. Chloroplatinat, $(C_{16}H_{11}OCl)_2PtCl_4$, aus der Oxoniumsalzlsg. und $PtCl_4$, orange Prismen aus h. Ameisensäure, wl. in Eg. — *7-Oxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_{11}O_2Cl,3H_2O$, entsteht beim schnellen Einleiten von HCl in eine

Digitized by Google

Lsg. von 2 g α-Hydrindon und 2 g β-Resorcylaldehyd in 30 ccm Methylalkohol und Eingießen des Prod. in 200 ccm h. verd. HCl oder beim Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. von 2',4'-Dioxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.), bräunlichorange Prismen, die sich bei 105° dunkel färben; wird durch W. zers. Chloroplatinat, $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2PtCl_4, 2H_2O$, gelber, krystallinischer Nd. Chloroaurat, $C_{16}H_{11}O_2Cl \cdot AuCl_3, 2H_2O$, gelber Nd., der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol + verd. HCl orange Krystalle der Zus. $(C_{16}H_{11}O_2Cl)_2AuCl_3$ bildet. Ferrichlorid, $C_{16}H_{11}O_2 \cdot FeCl_4$, hellbraune Nadeln aus Eg., welche bei 165° dunkel werden, bei 171° schm. und wenige Grade höher sich zers.; ist ein Salz der Anhydrobase. Die Pyranolbase, *7-Oxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)* erhält man aus dem Hydrochlorid durch Natriumacetat; $C_{16}H_{12}O_2$ ist ein roter, amorpher Nd., aus dem beim Kochen mit 20%ig. KOH α-Hydrindon entsteht.

7-Methoxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid, $C_{17}H_{13}O_2 \cdot FeCl_4$, aus 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.) goldorange Prismen aus Eg., F. 163°; seine Lagg. fluorescieren intensiv blaugrün. — *4',5'-Dimethoxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid*, $C_{18}H_{16}O_3Cl, 3H_2O$ (II.), aus gleichen Teilen Salicylaldehyd u. 5,6-Dimethoxy-1-hydrindon beim Einleiten von HCl in ihre alkoh. Lsg., orange Nadeln aus verd. alkoh. HCl, die sich bei 135° dunkel färben und bei 165° zers. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{15}O_3Cl)_2PtCl_4, 2H_2O$, gelber Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{18}H_{15}O_3, FeCl_4$, orange Nd., färbt sich bei ca. 215° dunkel. Durch Hydrolyse des Pyranols entsteht 2'-Oxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon (l. c.), aus dem es zurückerhalten werden kann. — *4',5'-Methylendioxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)-anhydroferrichlorid*, $C_{17}H_{11}O_3, FeCl_4$, aus 2'-Oxy-5,6-methylendioxy-2 benzal-1-hydrindon, tiefrote Prismen aus Eg., F. ca. 225°. — *7-Oxy-4',5'-dimethoxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4) anhydrohydrochlorid*, $C_{18}H_{15}O_4Cl, H_2O$, aus 2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon oder aus 2 g β-Resorcylaldehyd und 3 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in 25 ccm Methylalkohol beim schnellen Einleiten von HCl in die sd. Lsg., dunkelrote Prismen aus methylalkoh. HCl, die bei ca. 200° dunkel werden. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{16}O_4Cl)_2PtCl_4, 2H_2O$, orange Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{18}H_{15}O_4 \cdot FeCl_4$, dunkelbraunes Krystallpulver aus Eg. — *4',5',7-Trimethoxy-2,3-indenobensopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid*, $C_{19}H_{17}O_4Cl, H_2O$, aus 4 g p-Methoxysalicylaldehyd und 6 g Dimethoxyhydrindon in 50 ccm Methylalkohol beim schnellen Einleiten von HCl in die sd. Lsg. oder aus 2'-Oxy-4',5,6-trimethoxy-2-benzal-1-hydrindon, orangerote Krystallmasse aus methylalkoh. HCl, die bei ca. 175° dunkel wird. Chloroplatinat, $(C_{19}H_{17}O_4Cl)_2PtCl_4, 2H_2O$, gelber Nd. Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_4, FeCl_4$, rote Nadeln aus Eg., F. ca. 220° (Zers.). Anhydrocadmiumbromid, $C_{19}H_{17}O_4, CdBr_2$, zinnoberroter Nd.

(Unter Mitwirkung von **Maurice Russell Turner**.) *Resacetophenondimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot COCH_3$-(2,4,1), aus 180 g Resacetophenon in 500 ccm Methylalkohol und 540 g Methylsulfat in Ggw. einer genügenden Menge 40%ig. KOH; man erwärmt ½ Stde. auf dem Wasserbade, zieht mit Ä. aus u. destilliert; Krystalle aus Methylalkohol, F. 40°, Kp. 288°. — *2-Oxy-2',4'-dimethoxybensalacetophenon*, $C_{17}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$, aus 60 g Salicylaldehyd u. 78 g Resacetophenondimethyläther in 50 ccm Methylalkohol in Ggw. von 250 ccm 20%ig. KOH; man erwärmt fast zum Sieden u. läßt stehen; gelbe Nadeln aus A., F. 124°; $K \cdot C_{17}H_{15}O_4$, orangerote Krystalle aus verd. KOH. — *2-Phenylbensopyranolchloroplatinat*, $(C_{15}H_{11}OCl)_2PtCl_4$, aus 2-Oxybenzalacetophenon beim Kochen der Lsg. in Eg. mit konz. HCl und Zusatz von $PtCl_4$, orange Prismen aus verd. HCl. Das Dichlorid, $C_{15}H_{12}OCl_2, H_2O$, entsteht beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. von 2-Oxybenzalacetophenon, gelbe Nadeln, F. 85° (Zers.) (bei 78° Erweichen), die durch W. zers. werden. — *Hydrochlorid von 4'-Methoxy-2-phenylbensopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorid*, $C_{16}H_{14}O_2Cl_2, H_2O$, aus 2-Oxy-4'-methoxybenzalacetophenon (ZWAYER,

Digitized by Google

v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1335; C. **1908**. I. 1980), orangerote Nadeln, F. 126° (Zers.); wird durch W. sers. unter B. des Anhydrohydrochlorids, $C_{16}H_{13}O_3Cl$, $5H_2O$, orange Krystalle, F. 87°, das auch aus 2-Oxy-4'-methoxybensalacetophenon beim Kochen der Lsg. in Eg. mit Salzsäure entsteht. Anhydrochloroplatinat, $(C_{16}H_{13}O_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, orangerote Krystalle aus verd. HCl. Anhydroferrichlorid, $C_{16}H_{13}O_3$, $FeCl_4$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 156°. — *2-Oxy-2',4'-dimethoxybensalacetophenon* (s. oben) bildet das Hydrochlorid, $C_{17}H_{16}O_4$, HCl, beim Einleiten von HCl in die k. Lsg. des Ketons in Eg.; ähnlich entsteht ein Sulfat; das Ferrichloridhydrochlorid ist ein roter, krystallinischer Nd. aus der Lsg. in Eg. durch eine Lsg. von $FeCl_3$ in kons. HCl, F. 178° (Zers.), wird durch W. unter B. des Ketons sers.; beim Kochen des Salzes in Eg. erfolgt Pyranolbildung. — Hydrochlorid von *2',4'-Dimethoxy-2-phenylbensopyranol-(1,4)anhydrohydrochlorid*, $C_{17}H_{18}O_3Cl_2$, $2H_2O$, aus 2-Oxy-2',4'-dimethoxybensalacetophenon beim Erhitzen mit kons. HCl auf dem Wasserbade, orangerote Nadeln aus kons. HCl, F. 116° (Zers.), all. in W., A. Chloroplatinat, $(C_{17}H_{15}O_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, rote Krystalle aus verd. HCl, die sich bei ca. 230° sers. Ferrichlorid, $C_{17}H_{15}O_3$, $FeCl_4$, rote Nadeln aus Eg., F. 189°. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 148. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1085—1115. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

Paul Engels, William Henry Perkin jun. und **Robert Robinson**, *Brasilin, Hämatoxylin und ihre Derivate.* IX. Teil. *Über Brasilein, Hämatein und ihre Derivate.* (VIII. Teil: Journ. Chem. Soc. London **93**. 439; C. **1908**. I. 1698.) Die schon in Teil VIII. angenommene Formel für *Brasilein* (I.) erklärt ausnahmslos B. und Eigenschaften einiger neuer Derivate desselben. So führt die recht schwierige Methylierung des Brasileins, abgesehen von den Mono- und Dimethylderivaten, zu *Trimethylbrasilein* (II.) und Tetramethyldihydrobrasileinol. Ersteres addiert beim Kochen mit verd. KOH W. unter B. von *Trimethyldihydrobrasileinol* (III.), aus dem es bei der Zers. seines Acetats durch W. wieder entsteht. Diese Übergänge erinnern an die Beziehung zwischen Aurin und Trioxytriphenylcarbinol und an die umkehrbare Umwandlung anderer Chinone in p-Oxyverbb. (vgl. BAEYER, LIEBIGS Ann. **354**. 152; C. **1907**. II. 984). Die B. des *Tetramethyldihydrobrasileinols* (IV.) erklärt sich daher leicht als Methylierung des bei der alkal. Methylierung des Brasileins primär gebildeten Trimethyldihydrobrasileinols. Nun liefert die Tetramethylverb. bei der Oxydation mit Chromsäure u. a. Trimethylbrasilon (vgl. Teil VIII.), woraus folgt, daß in ihr u. damit auch im Brasilein selbst die mit * versehene CH_2-Gruppe enthalten ist, und daher das zwischen den beiden Benzolkernen stehende C an der bei der Oxydation von Brasilin zu Brasilein auftretenden Chinonbildung beteiligt sein muß, was aber nur möglich ist, wenn das nichtphenolische Hydroxyl nicht an diesem C, sondern, wie auch bisher schon angenommen, an dem benachbarten C steht. Hiermit ist die Stellung dieses Hydroxyls endgültig festgelegt. Ausgehend von diesem mittleren C könnte sich nun aber die Oxydation auf jedes der beiden p-ständigen Hydroxyle erstrecken; die in der Formel I. getroffene Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten stützt sich auf die Beobachtung, daß eine der beiden Phenolgruppen des Brasileins nur schwer zu methylieren ist, was in diesem Fall auf eine schon häufiger beobachtete hemmende Wrkg. der benachbarten Chinongruppe zurückgeführt werden kann, während im anderen Falle jede Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Phenolgruppen fehlen würde.

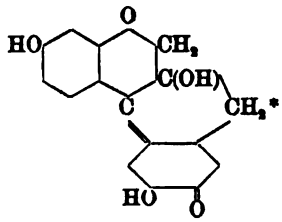
Das dem Brasilein verwandte *Hämatein* ist ein Oxybrasilein von der Formel V.; es verhält sich bei der Methylierung wie jenes u. liefert *Tetramethylhämatein* (VI.) u. *Pentamethyldihydrohämateinol* (VII.), dessen B. aus Tetramethyldihydrohämateinol nachgewiesen wird.

Die intensiv gefärbten Salze des Brasileins, Hämateins u. ihrer Methylderivate mit SS., die sogenannten Isobrasilein- und Isohämateinsalze, zeigen so große Ähn-

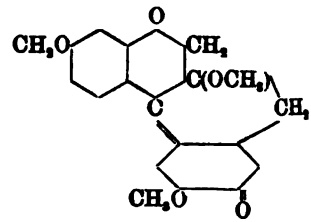
Digitized by Google

lichkeit mit den Salzen der 2,3-Indenobenzopyranolderivate (vgl. vorst. Ref.), daß sie als Anhydrosalze der Derivate des 4,3-Indenobenzopyranols-(1,4) (VIII.) aufgefaßt werden müssen; z. B. ist das saure Isobrasileinsulfat als saures 7,4',5'-Trioxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrosulfat (IX.) zu formulieren. Bei dem Trimethylbrasilein (II.), als einem typischen Beispiel, erfolgt die Sulfatbildung unter Abspaltung von 1 Mol. Methylalkohol, so daß man zur Formel X. kommen würde; da aber die freie Pyranolbase wegen ihrer Alkalilöslichkeit ein Phenol sein muß, so wird man dem Salz o-chinoide Konstitution (XI.) geben müssen. Im Einklang hiermit steht es, daß dieses Salz dem Sulfat aus Tetramethyldihydrobrasileinol (IV.) sehr ähnlich ist, das ohne Zweifel o-chinoide Konstitution (XII.) haben muß.

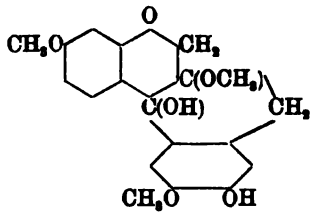
I.



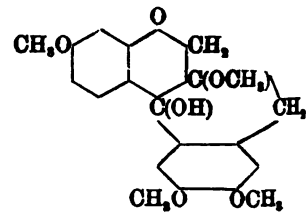
II.



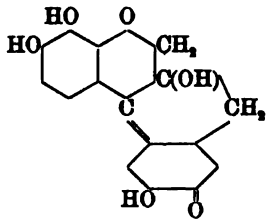
III.



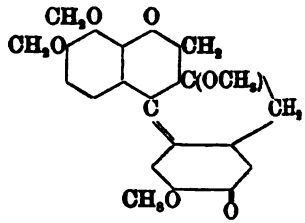
IV.



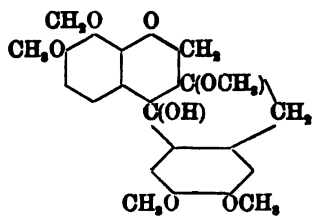
V.



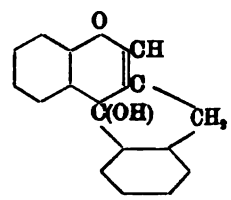
VI.



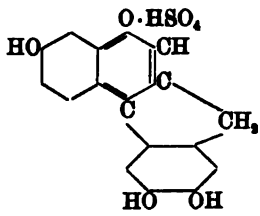
VII.



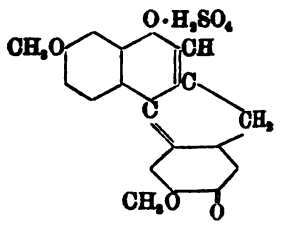
VIII.



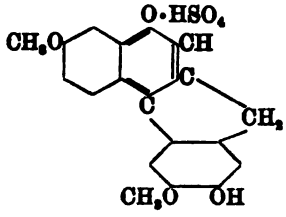
IX.

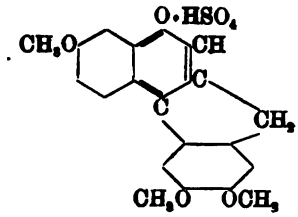


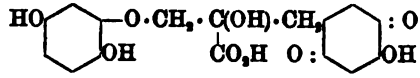
X.

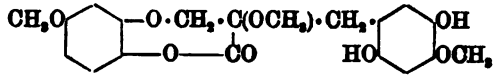


Digitized by Google

XI. 

XII. 

XIII. 

XIV. 

Bei der Oxydation von Brasilein in Eg. durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht *α,4,2',5'-Tetraoxy-β'-phenoxy-β,2,5-chinoylisobuttersäure* (XIII.), deren B. der Oxydation von Aurin durch H_2O_2 (Proceedings Chem. Soc. **23**. 166; C. **1907**. II. 1418) entspricht; dagegen liefert Trimethylbrasilein unter diesen Bedingungen *2',2,5-Trioxy-α,4,5'-trimethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäurelacton* (XIV.), dessen Lactonbindung dadurch bestimmt ist, daß in der Verb. zwei freie Oxygruppen in p-Stellung zueinander vorhanden zu sein scheinen. Hieraus entsteht durch Methylierung der *α,2,4,5,2',5'-Hexamethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäuremethylester*, der auch aus *2',2-Dioxy-α,4,5,5'-tetramethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäurelacton*, dem Oxydationsprod. des Tetramethyldihydrobrasileinols, erhalten wird.

Experimentelles. Zur Methylierung von Brasilein (I.) (Darstellung nach LIEBERMANN, BURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 1886) fügt man zu 115 g desselben 550 ccm W., 200 g Eis, 185 ccm 43%ig. KOH und nach erfolgter Lsg. 210 ccm Methylsulfat und weitere 130 ccm KOH in mehreren Portionen unter Kühlung und Schütteln; nach 4 Stdn. filtriert man. Aus dem rotbraunen Filtrat fällt nach Zugabe von Eis u. Essigsäure *Dimethylbrasilein*, $C_{18}H_{18}O_5$, rote Krystallmasse aus Eg., von dem zur weiteren Methylierung 250 g in 1 l W. u. 180 ccm KOH mit 216 ccm Methylsulfat und 140 ccm KOH wie oben behandelt werden. Das in beiden Fällen erhaltene, in wss. KOH unl. Gemisch wird vielfach mit Ä. durchgeknetet; das in Ä. unl. *Trimethylbrasilein*, $C_{19}H_{18}O_5$ (II.), bildet gelbe, monokline (a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,5860; β = 90° 6' 20", JERUSALEM) Prismen aus A., F. 177—178°, oder Krystalle, F. 159°, ll. in Methylalkohol, A., Chlf., Bzl., Eg., Essigester, wl. in Ä., PAe.; läßt sich aus W. umkrystallisieren; wird durch Salpetersäure oder Chromsäure leicht oxydiert; alkal. $KMnO_4$ oxydiert in der Wärme, wobei viel Oxalsäure entsteht. Die Acetylverb. von HERZIG (Monatshefte f. Chemie **19**. 738; C. **99**. I. 625) konnte nicht erhalten werden. Verbindet sich mit 1 Mol. Hydroxylamin zu *Trimethylbrasileinhydroxylamin*, $C_{19}H_{21}O_6N$ = $C_{19}H_{18}O_5 \cdot NH_2OH$, farblose Prismen, beim Eindunsten der methylalkoh. Lsg. erhalten, die sich bei ca. 150° zers.; beim Kochen mit Essigsäure oder Na_2CO_3 wird Trimethylbrasilein frei gemacht. — *Trimethylbrasileinformiat*, $C_{20}H_{20}O_7$ = $C_{19}H_{18}O_5 \cdot CH_2O_2$, entsteht beim Auflösen von Trimethylbrasilein in w. Ameisensäure (D. 1,022), rote Prismen, die durch W., wss. Na_2CO_3 oder viel sd. A. zers. werden; das Salz kann zur Isolierung von Trimethylbrasilein verwendet werden. — *Trimethyldihydrobrasileinol*, $C_{19}H_{20}O_6$ (III.), aus 5 g Trimethylbrasilein beim Kochen mit 150 ccm W. und 5 g kons. KOH und Eingießen in k., verd. Essigsäure, fast farblose Prismen aus A., die beim Erhitzen unter B. von Trimethylbrasilein, F. 177°, rot werden; bei schnellem Erhitzen schm. es bei ca. 185°; auch beim Digerieren mit Eg. wird W. wieder abgespalten. — *Tetra-*

Digitized by Google

methyldihydrobrasileinol, $C_{20}H_{22}O_6$ (IV.), löst sich beim Behandeln des roten Trimethylbrasileins mit Ä.; es entsteht auch beim Methylieren von Trimethyldihydrobrasileinol mit methylalkoh. KOH und Methylsulfat; ist nur sehr schwer rein zu erhalten; beim Eindunsten seiner Lsg. in PAe. erhält man es in anscheinend amorphen Krusten; es erweicht bei 55° ohne scharfen F.; ll. in A., Chlf., Bzl., Ä., swl. in sd. W., fast unl. in PAe.; löst sich in Ameisensäure mit roter Farbe und wird durch W. wieder gefällt.

80 g Hämatein (V.), Darst. nach HUMMEL, A. G. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 41. 368), werden in 400 ccm Wasser, 200 g Eis und 217 ccm 43%ig. KOH gel.; unter Kühlung und Umschütteln werden dann 230 ccm Methylsulfat u. portionsweise weitere 150 ccm KOH hinzugegeben; nach dem Abfiltrieren des Prod. macht man das Filtrat essigsauer, sättigt mit Kochsalz und unterwirft das abgeschiedene Material noch einmal der Methylierung. Das erhaltene Gemisch von Tetramethylhämatein u. Pentamethyldihydrohämateinol kann durch Ausziehen mit k. Essigester oder sd. PAe. zerlegt werden. Das ungelöst bleibende *Tetramethylhämatein*, $C_{20}H_{20}O_6$ (VI.), bildet gelbe, rhombische Prismen aus A., F. 210°, ll. in sd. A. oder Essigester, wl. in k. A., Bzl., fast unl. in PAe.; die Lsg. in Ameisensäure ist rot, doch konnte kein Salz isoliert werden. Beim Erwärmen mit verd. KOH löst es sich unter B. von *Tetramethyldihydrohämateinol*, das beim Eingießen in k., verd. Essigsäure gefällt wird; $C_{20}H_{22}O_7$ bildet Krystalle aus A., F. 183°, ll. in sd. A., Essigester, Chlf., wl. in k. A., Bzl., PAe.; beim Erhitzen mit Eg. wird Tetramethylhämatein zurückgebildet. — *Pentamethyldihydrohämateinol*, $C_{21}H_{24}O_7$ (VII.), gelbliche, vierseitige Tafeln aus A., F. 159—160°, ll. in sd. A., Essigester, Chlf., swl. in PAe.

Bildung von Trimethylbrasilon. Zur Lsg. von 12 g Tetramethyldihydrobrasileinol in 60 ccm Eg. setzt man langsam unter Umrühren und Kühlung 12 g Chromsäure in 20 ccm W. und gießt das Prod. in viel W.; es scheidet sich Trimethylbrasilon, farblose Prismen aus Methyläthylketon, F. 160° (vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 1041; C. 1902. II. 748) ab. Neben diesem wurde noch eine neutrale *Verb.* $C_{19}H_{18}O_9$, F. 98°, u. eine weitere, F. 142—144°, in geringen Mengen beobachtet. Aus der mit Kochsalz versetzten und gründlich ausgeätherten essigsauren Mutterlauge des Trimethylbrasilons scheidet sich nach dem Einengen im Vakuum eine feste M. ab, aus deren h., wss. Auszug zuerst *Verb.* $C_{18}H_{16}O_6$, gelbbraune Krystalle aus W., F. 210° (bei 195° Erweichen) mit den Eigenschaften eines Lactons, und dann *Verb.* $C_{18}H_{18}O_7$, F. ca. 190°, isoliert werden; beide Körper sind Catechinderivate. Gelegentlich wurde auch *2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 174°, und eine neutrale *Verb.* $C_{18}H_{16}O_5$, farblose Nadeln aus Ä., F. ca. 170° (nach dem Sintern bei 163°), sll. in W., A., Essigester, wl. in Bzl., Ä.; krystallisiert aus W. mit $1H_2O$, erhalten.

Pyranolsalze. *5'-Oxy-4',7-dimethoxy-4,3-indenobensopyranol-(1,4)*. Saures Anhydrosulfat, $C_{18}H_{15}O_4 \cdot HSO_4$ (XI.), entsteht auf Zusatz von W. zur, bei 50° bereiteten Lsg. von 1 g Trimethylbrasilein in 10 ccm H_2SO_4 oder zu einer mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von Trimethylbrasilein in Eg., orangerote Nadeln mit grünem Metallglanz aus Eg.; wird beim Kochen mit W. völlig zers.; KOH fällt aus seiner wss. Lsg. eine braune, amorphe, alkalilösliche Substanz, wahrscheinlich die freie Pyranolbase. — Anhydrohydrochlorid, $C_{18}H_{15}O_4Cl, 2H_2O$, aus dem Sulfat beim Lösen in viel k., verd. HCl, rote Nadeln; wird beim Kochen mit W. zers. — Chloroplatinat, $(C_{18}H_{15}O_4Cl)_2PtCl_4, 2H_2O$, ziegelroter Nd. aus der Lsg. des Chlorids in w., verd. HCl. — Anhydroferrichlorid, $C_{18}H_{15}O_4, FeCl_4$, gelbbrauner Nd. aus dem Chlorid, metallisch, grün glänzende Blättchen aus Eg., die sich bei 225° dunkel färben und sich dann langsam zers. — Anhydrohydrobromid, $C_{18}H_{15}O_4Br, H_2O$, grün glänzende, mkr. Nadeln. — Anhydrocadmiumbromid, $C_{18}H_{15}O_4, CdBr_2$, hellbrauner Nd. —

Digitized by Google

7,4,5'-Trimethoxy-4,3-indenobensopyranol-(1,4). Saures Anhydrosulfat, $C_{19}H_{17}O_4$, HSO_4, H_2O (XII.), aus Tetramethyldihydrobrasileinol erhalten, gelbbraune Krystalle aus Eg. — Anhydrohydrochlorid, $C_{19}H_{17}O_4Cl$, $3H_2O$, orange Nadeln. — Chloroplatinat, $(C_{19}H_{17}O_4Cl)_2PtCl_4$, $2H_2O$, braungelber, amorpher Nd. — Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_4$, $FeCl_4$, braune Blättchen aus Eg. — *4',5'-Dioxy-7-methoxy-4,3-indenobensopyranol-(1,4)*. Saures Anhydrosulfat, $C_{17}H_{16}O_4$, HSO_4, $2H_2O$, aus Dimethylbrasilicin (das wahrscheinlich Monomethylverb. enthielt), Krystalle aus Eg. — Die Ferrichloridverb. hat die anormale Zus. $(C_{17}H_{16}O_4Cl)_2$, $FeCl_3$, H_2O, braungrüne Krystalle aus Eg. — *5'-Oxy-7,3,4'-trimethoxy-4,3-indenobensopyranol-(1,4)*. Anhydroferrichlorid, $C_{19}H_{17}O_5$, $FeCl_4$, aus Tetramethylhämatein, orangebraune, mkr. Prismen aus Eg. — *7,3,4',5'-Tetramethoxy-4,3-indenobensopyranol-(1,4)*. Anhydroferrichlorid, $C_{20}H_{19}O_5$, $FeCl_4$, aus Pentamethyldihydrohämateinol, braune Nadeln aus Eg., F. 190°.

Zu einem Vers. einer Synthese des 7,4',5'-Trimethoxy-4,3-indenobenzopyranol-(1,4)-anhydrohydrochlorids wurden 5 g 5,6-Dimethoxyhydrindon in 100 ccm Lg. mit 12 g Ameisensäureester und 10 g Natriumamid behandelt; nach ½-stdg. Erwärmen wurde mit Eis behandelt und die wss. Schicht mit HCl angesäuert; das gebildete *5,6-Dimethoxy-2-oxymethylen-1-hydrindon*, $C_{12}H_{14}O_4$, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 170° (nach dem Erweichen bei 155°) gibt beim Digerieren mit PCl_5, Aufgießen auf Eis u. Ausziehen mit Ä. *5,6-Dimethoxy-2-chlormethylen-1-hydrindon*, $C_{12}H_{11}O_3Cl$, feste M. aus Ä., F. 155°. Bei der Einw. dieses Chlorderivats auf Mononatriumresorcin entsteht nun statt des erwarteten Äthers des Resorcins *2',4'-Dioxy-5,6-dimethoxy-2-benzal-1-hydrindon* (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1097; C. **1907**. II 601).

Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd. *α,4,2',5'-Tetraoxy-β'-phenoxy-β,2,5-chinoylisobuttersäure*, $C_{16}H_{14}O_9$ (XIII.), entsteht bei der Einw. von 20 ccm 30%ig. Wasserstoffsuperoxyd auf die Suspension von 14 g Brasilein in 130 ccm Eg.; man erwärmt langsam auf 50°, filtriert und läßt stehen; braune Nadeln aus Eg.; l. in Ameisensäure; l. in k. wss. Na_2CO_3 oder KOH; die rotbraune Lsg. in verd. NH_3 wird an der Luft braun, blau u. schließlich violett; zeigt noch andere Farbrkk. — Die gekühlte Lsg. von 8 g Trimethylbrasilein in 50 ccm Eg. vermischt man mit 7 ccm 30%ig. H_2O_2, wobei man die Temperatur auf 40—45° hält; zur halbfesten M. setzt man 3 Vol. A. und wäscht die Krystalle mit A.; das *Lacton der 2',2,5-Trioxy-α,4,5'-trimethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäure*, $C_{19}H_{20}O_8$ (XIV.), bildet fast farblose Nadeln aus Eg., F. ca. 218—220°, ist bei 10 mm unzers. destillierbar, wl. in h. A., Eg., fast unl. in k. A., Bzl., Chlf. — *Monoacetylverb.*, $C_{21}H_{22}O_9$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 113—114°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe.; l. in wss. KOH. — Bei der Oxydation von Trimethyldihydrobrasileinol entsteht dasselbe Lacton. — Die Methylierung des Lactons durch Methylsulfat führt zum *α,2,4,5,2',5'-Hexamethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäuremethylester*, $C_{28}H_{30}O_9$, farblose Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 91°, der erst durch 1-stdg. Kochen mit einem großen Überschuß von methylalkoh. KOH hydrolysiert wird; die isolierte *Hexamethoxysäure*, $C_{22}H_{26}O_9$, bildet vierseitige Tafeln aus verd. Methylalkohol mit $1H_2O$, F. 100—102° (nach dem Erweichen bei ca. 95°) bei schnellem Erhitzen; einbasische Säure; $Ag \cdot C_{22}H_{27}O_9$, weißer Nd. — Tetramethyldihydrobrasileinol liefert bei der Oxydation *2',2-Dioxy-α,4,5,5'-tetramethoxy-β'-phenoxy-β-phenylisobuttersäurelacton*, $C_{20}H_{22}O_8$, fast farblose Nadeln aus A., F. 160°; löst sich erst beim Erwärmen in Na_2CO_3. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 148. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1115—62. Juni. Manchester. Univ.) FRANZ.

C. Schall, *Über organische und geschmolzene Salze. (Eine Leitfähigkeitsstudie.)* Die *Superhaloide* quaternärer, völlig substituierter Ammoniumsalze schmelzen meist bei so niederer Temperatur (unterhalb 100°), daß eine Unters. ihres elektrischen Leitvermögens nach der üblichen Wechselstrommethode auf keine erheblichen

Digitized by Google

Schwierigkeiten stößt. Der Vf. bediente sich kleiner U-förmiger Widerstandsgefäße, die nur 1—2 ccm der Fl. faßten. Wie besondere Verss. zeigten, ist die thermische Dissoziation der verwendeten Präparate in freies Jod unterhalb 100° nur außerordentlich gering. Der Widerstand ergab sich am F. weit geringer als bei den meisten übrigen organischen Fll., er sinkt mit steigender Temperatur sehr genau der Formel von HINRICHSEN u. RASCH (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 41; C. **1908**. I. 702). Der Zusatz von freiem Jod erhöht die Leitfähigkeit sehr bedeutend.

Zur Unters. gelangten neu hergestellte *Alkylchinoliniumtrijodide* der Formel $C_9H_7N(R)J_3$, und zwar das *n-Propyl-*, *n-* u. *i-Butylderivat*. Die Monojodide wurden durch längeres Erhitzen von Chinolin mit den Alkyljodiden im Wasserbade dargestellt. Das mehrfach aus A. umkrystallisierte Prod. wurde in Aceton suspendiert und mit der berechneten Jodmenge geschüttelt. Die erzeugten Trijodide krystallisieren sehr gut aus Ä.-A. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 397—405. 24/7. [21/6.] Leipzig. Physik-chem. Inst.) SACKUR.

M. Padoa und **G. Scagliarini**, *Katalytische Wirkungen fein verteilter Metalle auf stickstoffhaltige Verbindungen*. Im Anschluß an die Verss. von PADOA und CARUGHI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 113; C. **1906**. II. 1011) haben Vff. Nickel auf Tetrahydrochinolin einwirken lassen und dabei *Skatol* erhalten; als Zwischenprod. bildet sich *Methyl-* oder *Äthylanilin*, bezw. weniger wahrscheinlich *Propylanilin*. Am zweckmäßigsten erwies es sich, in der von PADOA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 818; C. **1907**. II. 468) beschriebenen Weise Tetrahydrochinolin mit Nickel in einem Rohr 12 Stdn. auf 275—280° zu erhitzen. Das dabei erhaltene Prod. erwies sich nach F., Geruch, Farbenrkk. als Skatol. Letzteres gibt nach einer neuen Rk. von CIUSA mit Chloranil in äth. Lsg. eine Rosafärbung, *Methylketol* unter denselben Bedingungen eine Violettfärbung. Identifiziert wurde das Skatol noch durch sein *Pikrat*, $C_9H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Außer Skatol wurde neben unverändertem Tetrahydrochinolin noch *Phenol* (?) und *Chinolin* aufgefunden. — Bei 330° lieferte Tetrahydrochinolin, im Einschmelzrohr mit Ni erhitzt, nur ganz geringe Spuren von Skatol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 728—31. 6/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Amedeo Herlitzka, *Calorimetrische Untersuchungen über die Eiweißfällung*. Als wichtigste Ergebnisse der Unters. sind die folgenden hervorzuheben. Bei der Aussalzung von Eiweiß durch Ammoniumsulfat ist keine Wärmetönung zu beobachten; hingegen ist eine solche nachweisbar bei der Fällung von Eiweiß mit $AgNO_3$. Diese Wärmetönung kann sowohl positiv als negativ sein. Wenn bei der Fällung viel Silber niedergeschlagen ist, so erhält man negative Werte. Zu dieser Wärmetönung tragen eine positive und eine negative Tönung bei; erstere ist der Eiweißfällung, letztere der Absorption des Silbers durch das Eiweiß zuzuschreiben. Die Fällungswärme des Eiweißes bei $AgNO_3$-Fällung beträgt 4,1794 Cal. per g Eiweiß. — Die Adsorptionswärme des Ag beträgt —16,6727 Cal. pro g $AgNO_3$ und —3000 Cal. pro Mol. (Biochem. Ztschr. **11**. 481—92. 11/7. [7/6.] Turin. Physiol. Inst.) RONA.

A. L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Erscheinungen der Fällung und Unlöslichmachung der Gelatine*. Vff. studierten die folgenden 4 Fragen. 1. Welche Körper fällen die Gelatine? Bestehen gewisse Beziehungen unter diesen Körpern? — 2. Welche Zus. besitzt die gefällte Gelatine? — 3. Welche Körper machen die Gelatine unl., ohne sie zu fällen? — 4. Besteht eine Beziehung zwischen der letzteren Erscheinung und der Fällung? Die Ergebnisse der zum Zweck der Aufklärung dieser 4 Punkte unternommenen Unters. waren folgende. Durch die

Digitized by Google

Fällung der Gelatine mittels anorganischer und organischer Körper werden entweder Substanzen erzeugt, welche in h. W. l. sind und die Zus. und Eigenschaften der ursprünglichen Gelatine zeigen, oder solche Substanzen gebildet, die in h. W. unl. sind u. in ihrer Zus. u. ihren Eigenschaften von der ursprünglichen Gelatine nicht unerheblich abweichen. Diejenigen anorganischen Körper, welche Substanzen der ersten Gruppe bilden, sind nicht sehr zahlreich u. bestehen sämtlich aus Alkalisalzen, ausgenommen die Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure oder die Gemische von Phosphorsäure und Natriumwolframat, bezw. Ammoniummolybdat. Die Wrkg. dieser letzteren Verbb. ist insofern von derjenigen der Alkalisalze verschieden, als diese nur als sehr konz. Lagg. zu fällen vermögen, während die Phosphorwolfram- und -molybdänsäure auch als verd. Lagg. reagieren. Außerdem löst sich die durch die letztgenannten Körper gefällte Gelatine beim Verdünnen der Lag. mit W. nicht, während die durch die Alkalisalze gefällte Gelatine durch einfaches Verdünnen mit k. W. wieder in Lag. geht.

Die organischen Substanzen, welche mit den Gelatinelagg. in h. W. l. Ndd. liefern, gehören sämtlich der Klasse der *Phenole* an; es sind dies Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Orcin, Pyrogallussäure, Monochlorhydrochinon, Pikrinsäure, Chlorphenol u. die Naphtholsulfosäuren, also sämtlich Körper von saurer Rk. Diejenigen Substanzen, welche die Gelatine in einen in h. W. unl. Körper verwandeln, scheinen die gemeinsame Eigenschaft zu besitzen, direkt oder in Ggw. von W. Sauerstoff liefern zu können. Zu den anorganischen Verbb., welche in den Gelatinelagg. in h. W. unl. Ndd. erzeugen, gehören Chlor, Brom, Ferrisalze, Uranisalze, Manganisalze und Permanganate, Gold- und Platinchlorid, während von organischen Verbb. nur das Tannin einen in h. W. unl. Nd. erzeugt. Es machen die Gelatine in h. W. unl., ohne sie zu fällen, von anorganischen Verbb. die Salze des Chromsesquioxyds, von organischen Verbb. Formaldehyd, Chinon, Chinhydron, Chinonchlorimid und die Oxydationsprodd. des Brenzcatechins, Hydrochinons, der Gallussäure, Pyrogallussäure und des Monochlorhydrochinons. Bei der Unlöslichmachung der Gelatine durch Mineralsalze scheint es sich nicht allein um eine Oxydationserscheinung zu handeln, vielmehr fixiert die Gelatine auch eine gewisse Menge des Oxyds, wenn dasselbe sich in kolloidaler Form bilden kann. Bei der Unlöslichmachung der Gelatine durch organische Substanzen scheint die Oxydation der Gelatine von einer Fixierung des organischen Restes begleitet zu sein. Die durch Formaldehyd unl. gemachte Gelatine gibt wenigstens beim Kochen mit W. Formaldehyd ab, dagegen läßt sich bei der Unlöslichmachung durch Chinon die Fixierung des organischen Restes nicht in unzweideutiger Weise nachweisen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 743—50. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Etard und **A. Vila**, *Untersuchungen über die Protoplasmahydrolyse.* Vff. weisen auf einige Schwierigkeiten bei der Plasmahydrolyse hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1155—56. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

A. Bach und **J. Tscherniack**, *Zur Reinigung der Peroxydase.* Peroxydaselagg. lassen sich am besten durch Ausfällen der Verunreinigungen mit Bleiacetat, Entfernen des Bleis mit Soda und nachträgliche langandauernde Dialyse reinigen. Es wurden so aus 30 kg weißen Rüben, welche besonders viel *Peroxydase* enthalten, 0,78 g eines leichten, grauweißen Pulvers erhalten, welches nur noch 1,47% Asche enthielt und das außerordentlich hohe Aktivierungsvermögen 22,7 zeigte. Das Präparat enthielt ferner 3,44% N, gab Biuret- und Xanthoproteinreaktion, nicht aber

Digitized by Google

die MILLONsche Probe und entwickelte beim Erhitzen Pyrrol und eine stark alkal. reagierende Base. Die so gereinigte Peroxydase wurde erst durch 18 Minuten langes Erhitzen im siedenden Wasserbade zerstört, während die ursprüngliche Substanz bereits nach 3 Minuten vernichtet war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2345—49. 11/7. [20/6.] Genf. Privatlab. u. Univ.-Lab.) MEISENHEIMER.

J. Grüß, *Abhandlungen über Enzymwirkungen.* Im stärkeführenden Parenchym der *Kartoffel* ist ein durch Erwärmen mit A. leicht zerstörbarer Körper mit oxydasischen Eigenschaften enthalten. Die *Oxydase* der Rindenzone ist gegen A. widerstandsfähiger als die des Parenchyms. Bei der B. von Wundperiderm tritt als erste Änderung eine verstärkte Oxydasereaktion auf. — Cu_2O kann Oxydase-, Katalase- und Peroxydasewrkg. ausüben, indem es beim Schütteln mit Luft und Guajaclsg. diese bläut, mit H_2O_2 Sauerstoff entwickelt und mit H_2O_2 + Guajaclsg. intensive Blaufärbung hervorruft. — Capillaranalytische Versuche führen zu dem Schluß, daß der Zellsaft der Parenchymzellen der Kartoffelknolle ein als Oxydase u. Peroxydase fungierendes Enzym enthält, welches sich nicht in beiden Einzelbestandteile trennen läßt. Außerdem findet sich darin eine *Antioxydase*, die widerstandsfähiger als die Oxydase ist. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **31**. 317—18. 16/7. 330—31. 23/7.) MEISENHEIMER.

E. Perrot und **E. Tassilly**, *Chemische Untersuchung einer zuckerhaltigen Gramine der Hirse.* Es handelt sich um die in den sumpfigen Gebieten des mittleren Niger wachsende Hirse, Panicum stagninum, deren wss. Auszug den Eingeborenen als Getränk — Kundu-hari —, in eingedickter Form als Nahrungsmittel — Katu — dient. Die chem. Unters. dieser Hirse ergab einen Gehalt von 10% Saccharose u. 7% reduzierender Zucker, berechnet als Glucose, die Abwesenheit von Glucosiden u. Invertin u. die Ggw. von Emulsin. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 740—42. 20/6.) DÜSTERBEHN.

M. Hollrung, *Untersuchungen über die Ursache der im staatlichen Versuchsweinberg Zscheiplitz auftretenden Chlorose.* Vf. folgert aus seinen Unterss., daß die Chlorose der veredelten *Weinreben* in Zscheiplitz auf allgemeine Unterernährung (Penuria generalis), hervorgerufen durch den ungünstigen physikalischen Zustand des sehr feinkörnigen Bodens, auf die größere Empfindlichkeit der veredelten Reben u. auch auf den hohen $CaCO_3$-Gehalt des Bodens zurückzuführen ist. Ein näheres Eingehen auf die sehr ausgedehnten Verss. zur Feststellung des Einflusses der als Ursache der Chlorose in Betracht kommenden biologischen, physiologischen, chemischen und physikalischen Faktoren, sowie auf die Erörterung der Erfolg versprechenden Bekämpfungsmittel ist an dieser Stelle nicht angängig. (Landw. Jahrb. **37**. 497—616. 4/6. Halle a. S.) MACH.

A. Maige und **G. Nicolas**, *Einfluß der Konzentration einiger Zuckerlösungen auf die Respiration.* Bohnen- und Linsenkeimlinge wurden in verschieden konz. Lsgg. verschiedener Zucker (Glucose, Lävulose, Saccharose, Maltose, Lactose) kultiviert. Die hierbei entwickelte Atmungsintensität wurde gemessen durch die Sauerstoffabsorption (normale Respiration) und durch die CO_2-Entw. (intramolekulare Respiration). Ferner wurde die Turgescenzzunahme (durch Best. des Gesamtgewichts) und die Zunahme des Zuckergehalts (durch Best. des Trockengewichts) ermittelt. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Zuckerlsgg. auf die Zellatmung sich aus zwei positiv wirkenden Faktoren zusammensetzt, der Turgescenz und dem Zuckergehalt der Zellen. Bei steigender Konzentration der umgebenden Lsg. sinkt die erstere und steigt der letztere. Der letztere Einfluß ist der vorherrschende, deshalb findet

Digitized by Google

bei höherer Konzentration eine Steigerung der Atmungsintensität statt. Die Variationen der Turgescenz haben einen viel geringeren Einfluß auf die intramolekulare Atmung als auf die normale. Die normale Atmung erfährt bei höherer Konzentration der Lactose infolge der verringerten Turgescenz eine Abnahme, die sich in einer verminderten Sauerstoffabsorption zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 139—42. [13/7.*].) GUGGENHEIM.

Eva Mameli und **Gino Pollacci**, *Neuere Untersuchungen über Chlorophyllphotosynthese.* Vff. haben die Unterss. von FR. L. USHER und J. H. PRIESTLEY (Proceedings of the Royal Society **77**. Serie B. 1442; **78**. 318; C. **1906**. I. 1442; II. 1851) einer kritischen Prüfung unterzogen. Erwiesen ist nach den Vff. bisher nur, daß mit dem Assimilationsvorgang eng verknüpft die Ggw. von Formaldehyd ist, wie von POLLACCI schon 1899 (Atti Ist. Botan. Pavia 1899. **7**. 8), später von GRAFE (Österr. Botan. Ztschr. **1906**. Nr. 8) u. von KIMPFLIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **1907**) gezeigt worden ist. Ferner ist festgestellt, daß der Formaldehyd in den Chloroplasten und vor allem in ihren peripherischen Schichten lokalisiert ist, wie es von KIMPFLIN mit dem SCHIFFschen Reagens, sowie von USHER und PRIESTLEY mikrochemisch nachgewiesen wurde. Alle anderen Behauptungen der englischen Forscher entbehren nach den Vff. der experimentellen Begründung. Zu demselben Ergebnis wie Vff. ist auch EWART (Proceedings of the Royal Society **80**. Serie B. 30; C. **1908**. I. 869) bei einer Prüfung der Verss. von USHER und PRIESTLEY gelangt, jedoch können Vff. EWART darin nicht beistimmen, daß die B. von Formaldehyd mehr oder weniger ein zufälliger Vorgang ist, der mit der Photosynthese in keinen bestimmten Beziehungen steht. Nach Ansicht der Vff. steht die Ggw. von Formaldehyd in nahem Verhältnis zum Assimilationsprozeß. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 739—44. 6/6.) ROTH-Cöthen.

G. André, *Zur vergleichenden Entwicklung der Knollen und Wurzeln.* Während der Aschengehalt von Knollen u. fleischigen Wurzeln bei zunehmendem Alter der Pflanzen im allgemeinen eine Abnahme erfährt, konstatiert Vf. ein abnormales Verhalten beim Wachstum gut gedüngter Kartoffeln. Im Laufe zweier Monate bleibt die *Gesamtasche der Knollen* ungefähr dieselbe. Im Prozentgehalt an Phosphorsäure und Stickstoff zeigt sich, auch im Gegensatz zur Regel, kein Parallelismus. Der prozentuale N-Gehalt erfährt durch die Düngung keine Erhöhung. Während bei den Knollen gut gedüngter Kartoffeln der prozentuale Aschengehalt etwa um $^1/_5$ höher als bei Knollen, die auf gewöhnlichem Boden kultiviert waren, ist der *Aschengehalt der Wurzeln* bei gewöhnlicher Kultur höher als bei intensiver Düngung. Der prozentuale Aschengehalt zeigte sich in letzterem Falle bei vorgeschrittenem Wachstum erhöht. Der Phosphorsäure- u. N-Gehalt zeigte auch bei den Wurzeln keinen Parallelismus. Letzterer bleibt konstant, ersterer vermindert sich um die Hälfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1420—23. [29/6.*].) GUGGENHEIM.

Oskar David, *Über den Farbstoff und Eisengehalt des Blutes. Experimentelle und klinische Untersuchungen.* Nach den Verss. des Vfs. ist das bei Gesunden konstante Verhältnis zwischen Fe- und Hämoglobingehalt in pathologischen Fällen experimentell beeinflußbar. Zwischen den Chlorosen u. sonstigen Anämien scheint der Gegensatz zu bestehen, daß bei ersteren der Fe-Gehalt des Blutes öfters erhöht, bei letzterem manchmal verringert ist. Der bei myelogener Leukämie auftretende herabgesetzte Fe-Gehalt besteht bei lymphatischer Leukämie nicht. Diabetes liefert schwankende Werte. Die Eisenbest. im Blute geschah mit dem JOLLESschen Ferrometer, die Hämoglobinbest. mit dem FLEISCHL-MIESCHERschen Hämometer. (Pharm. Post **41**. 561—62. 30/6. Bonn. Lab. der med. Klinik der Univ.) GUGGENHEIM.

Digitized by Google

Hermann Hohlweg und **Hans Meyer**, *Quantitative Untersuchungen über den Reststickstoff des Blutes.* Der Reststickstoff (nicht koagulable Teil der N-haltigen Blutbestandteile) wurde nach der Enteiweißung mit 1%ig. Essigsäure und 5%ig. Monokaliumphosphatlsg. in 3 Fraktionen bestimmt. 1. N in dem mit Tannin fällbaren Blutteil (Albumosen-N?). 2. Harnstoff-N und 3. N im Tanninfiltrat minus Harnstoff-N (Aminosäuren-N). Es wurde der Gesamtstickstoff u. der N dieser drei verschiedenen Fraktionen beim hungernden und verdauenden Hunde miteinander verglichen. Bei beiden macht der Harnstoff-N den Hauptbestandteil (73%) aus. Der Gesamtstickstoff zeigt beim verdauenden Hund eine in weiten Grenzen schwankende Erhöhung. Diese ist namentlich bedingt durch eine Erhöhung des Harnstoff-N (um 50%) und des N des Tanninfiltrats (um 82%). Der N der Tanninfällung zeigt ein inkonstantes Verhalten. Es gelang nicht, durch Verfütterung eines albumosereichen Materiales (WITTES Pepton) oder von noch stärker abgebauten, mit Tannin nicht mehr fällbaren Eiweißderivaten (mit Pankreatin abgebautes Wittepepton) eine Erhöhung der mit Tannin fällbaren (Albumosen-) Fraktion resp. der mit Tannin nicht fällbaren (Aminosäuren-) Fraktion zu erzielen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 381—403. Juni. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
GUGGENHEIM.

Ernst Freund, *Zur Frage des Albumosengehaltes des Blutes.* Antwort auf die Entgegnung von E. ABDERHALDEN (vergl. S. 81). (Biochem. Ztschr. **11**. 541—42. 11/7. [9/6.] Wien. Chem. pathol. Lab. d. K. K. Krankenanst. „Rudolf-Stiftung".)
RONA.

Gr. Slavu, *Einfluß des Amylnitrits auf die roten Blutkörperchen.* In vitro und in vivo wurden beträchtliche Dosen Amylnitrit in Blut eingeführt. Es war von anderen Forschern angenommen worden, daß der hierdurch verursachten Methämoglobinisation und Hämolyse ein Freiwerden von O aus den Blutkörperchen vorausgeht. Durch getrennte Best. des Plasmasauerstoffs und des Blutkörperchensauerstoff gelang es hingegen dem Vf., zu beweisen, daß die Blutkörperchen auch nach der Vergiftung sämtlich Sauerstoff enthielten, während im Plasma fast kein Sauerstoff gelöst war. Selbst bei toxischen Dosen haftet der Sauerstoff an den Blutkörperchen. Der infolge der Vergiftung eingetretene Tod dürfte also nicht allein durch O-Mangel bedingt sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 148—49. [13/7.*].)
GUGGENHEIM.

E. P. Pick und **E. Pribram**, *Beiträge zur Kenntnis ätherempfindlicher und ätherlöslicher Substanzen des Blutserums und ihr Einfluß auf einige Immunitätsreaktionen.* Die Vff. kommen zu folgenden Resultaten. Die spezifische Präcipitinreaktion u. die damit zusammenhängende Komplementreaktion kann durch Ätherextraktion des Serums in der Weise beeinflußt werden, daß diese Rk. gesteigert (Rinderserum) oder abgeschwächt wird (Hundeserum, Menschenserum) oder unbeeinflußt bleibt (Pferdeserum). Durch Zusatz von Ätherextrakt kann der Zustand des nativen Rinderserums wieder hergestellt werden. Kolloidfällende Sera (Luesserum, Rinderserum) verlieren diese Eigenschaft durch Ätherextraktion. An der Niederschlagsbildung haben hauptsächlich äther-, alkohol-, alkohol-äther- u. chloroformlösliche Körper Anteil. Eiweißkörper scheinen in größeren Mengen daran nicht beteiligt zu sein. Luesserum behält nach Ätherextraktion nicht bloß die Fähigkeit, die WASSERMANNsche Komplementablenkungsreaktion zu geben, sondern wird sogar befähigt, an sich, ohne Organextrakt, in intensiver Weise Komplement zu binden. Dieser komplementbindende Serumbestandteil ist verschieden von dem lecithinfällenden. (Biochem. Ztschr. **11**. 418—42. 11/7. [27/5.] Wien. K. K. Serotherapeut. Inst.)
RONA.

Kurt Meyer, *Über den Mechanismus der Saponinhämolyse.* RANSOM hatte

Digitized by Google

nachgewiesen (Dtsch. med. Wochenschr. 27. 194; C. 1901. 1112), daß das Cholesterin Saponin zu binden vermag. In diesem Vorgang sieht er die Ursache der Saponinhämolyse, die eintreten soll, wenn sich sämtliches Blutkörperchencholesterin an das Saponin gebunden hat. Vf. prüft die Widerstandskraft der Blutkörperchen verschiedener Tiere (Pferd, Kaninchen, Schwein, Hammel, Rind) und findet eine mit steigendem Cholesteringehalt zunehmende Resistenz. Da sich aber durch Hemmungsverss. auch eine Affinität des Saponins zum Lecithin nachweisen läßt, kommt Vf. zu folgender, von der Ansicht RANSOMs etwas verschiedenen Vorstellung über den Mechanismus der Saponinwrkg.: Die Saponinhämolyse ist eine Auflösung des Lecithins im Saponin, wobei ein Teil des Saponins an das Cholesterin, zu dem es vielleicht eine etwas größere Affinität besitzt als zum Lecithin, gebunden wird. Je höher der Gehalt des Blutkörperchens an Cholesterin ist, um so mehr Saponin wird von diesem gebunden und für das Lecithin unschädlich gemacht, d. h. um so größere Mengen sind zur Hämolyse erforderlich. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 357—64. Juni. Straßburg. Inst. für Hygiene u. Bakteriologie.) GUGGENHEIM.

L. v. Liebermann, *Können Antigene Amboceptoren binden?* In einer kritischen Analyse der Arbeiten von I. BANG und I. FORSSMAN (vgl. Biochem. Ztschr. 9. 338; C. 1908. I. 1940) kommt Vf. zu dem Resultat, daß diese nicht geeignet sind, die EHRLICHsche Seitenkettentheorie zu stürzen. (Biochem. Ztschr. 11. 405—17. 11/7. [29/5.] Budapest.) RONA.

Ivar Bang, *Cobragift und Hämolyse.* 1. Mitteilung. Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schlusse, daß das Cobralecithid von KYES unmöglich ein reines Präparat sein kann. Ob es aus einer Mischung von Gift und Aktivator besteht oder eine chemische Verb. darstellt, ist eine offene Frage. Welcher dieser Aktivator ist, geht aus KYES' Arbeiten nicht hervor; man kann an zersetzte Phosphatide und Fette, bezw. Seifen denken. Weitere Verss. des Vfs. (cf. Original) zeigen, daß das Monophosphatid Lecithin unmöglich etwas mit der Aktivierung des Cobragiftes zu tun hat. Ein Cobralecithid im Sinne KYES' kann demnach überhaupt nicht existieren, und dieser Begriff ist als unzutreffend fallen zu lassen. Sieht man von den Fetten und Seifen ab, so ist unter den gesamten Lipoidstoffen nur das Kephalin vielleicht ein Aktivator; doch sprechen mehrere Tatsachen gegen die Aktivatornatur des Kephalins. (Biochem. Ztschr. 11. 521—37. 11/7. [26/5.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

H. J. Hamburger, *Permeabilität von Membranen in zwei entgegengesetzten Richtungen.* Die *Magenmucosa* eines seit 3 Tagen toten Tieres (wie auch eine solche, die einer kochenden Salzlsg. ausgesetzt war) läßt W. und Pepsin, wie auch Trypsin, Trypsinogen, Glucose, Kochsalz in größerem Maße in der Richtung Bindegewebe ⟶ Epithel als umgekehrt durchgehen. Diese Erscheinungen wurden auch bei der Darmmucosa eines längst verstorbenen Tieres beobachtet, und zwar auch dann, nachdem letztere einige Stunden mit 10%ig. Formalinlsg. behandelt worden war. Auch andere tote tierische Membranen (Muscularis des Magens, Pleura pulmonalis, Fruchthüllen von Embryonen) lassen ähnliche Erscheinungen erkennen. Diese Verschiedenheit der Permeabilität in zwei entgegengesetzten Richtungen ist auch bei künstlichen Doppelmembranen (Pergamentpapier und Chromatweiß, Pergamentpapier-Kollodium) zu konstatieren. Näheres cf. Original. (Biochem. Ztschr. 11. 443—80. 11/7. [29/5.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Patein, *Einfluß der Reaktion des Blutplasmas auf die Fibrinbildung.* Kalk-

Digitized by Google

salze koagulieren das mit Essigsäure angesäuerte Oxalatplasma nicht. Wenn die Wrkg. der Essigsäure mehrere Stunden dauerte, wird auch bei erneuter Alkalinisierung (mit $CaCO_3$) keine Koagulation hervorgerufen. Dieses Verhalten ist bedingt durch die Schädigung des Fibrinfermentes in der sauren Lsg. denn die Koagulation findet sofort statt, wenn man arteigenes oder artfremdes Serum zufügt. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 518—22. 1/6.) GUGGENHEIM.

Dan. R. Joseph und **S. J. Meltzer**, *Eine Vergleichung der Giftigkeit der Chloride des Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Einführung der Salzlsgg. in die Vena jugularis, Vena femoralis, Vena splenica und intraarteriell durch die Carotis bei Hunden erfolgte der Tod, wenn das Tier pro kg erhielt von $MgCl_2$ 2,2 ccm (inklusive Krystallwasser), von $CaCl_2$ 4 ccm, KCl 6,23 ccm, NaCl 63,24 ccm, oder auf wasserfreies Salz berechnet: $MgCl_2$ 0,223, $CaCl_2$ 0,444, KCl 0,464 und NaCl 3,7 pro kg Körpergewicht. Der Unterschied in der Giftigkeit beruht wesentlich in der spezifischen Wirksamkeit der Kationen. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 244. 11/7. [20/6.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Dep. of Physiol. and Pharmacology.) BRAHM.

J. Auer und **S. J. Meltzer**, *Über den Einfluß des Calciums auf die Pupille.* Durch Injektion von Calciumchloridlsgg. durch die Jugularvene von Kaninchen haben Vff. stets eine Verengerung der Pupille konstatiert. Atropin, intravenös oder durch Instillation appliziert, war nicht imstande, die Calciummyosis zu beeinträchtigen, Cocain verhielt sich ebenso. Ä., besonders bei subcutaner Injektion, wirkt bis zu einem gewissen Grad antagonistisch. Auch Adrenalin kann bei Kaninchen, bei denen das obere Halsganglion entfernt war, die Calciummyosis nicht überwinden. Erst nach Sistierung der Calciuminfusion tritt deutlich die Adrenalinwrkg. ein. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 245. 11/7. [20/6.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Dep. of Physiol. and Pharmacology.) BRAHM.

Oscar Loew, *Über die physiologische Wirkung des Dicyandiamids.* Dicyandiamid, das sich bei alkal. Rk. einer Cyanamidlsg. oder aus Calciumcyanamidlsg. durch w. W. bildet, zeigt sich nach Verss. des Vfs. für *viele Bodenbakterien* als ungünstige N-Quelle. Junge Gerstenpflanzen von 14—16 cm Höhe in eine 0,5%ige Dicyandiamidlsg. gebracht, zeigen nach 2 Tagen eine nach abwärts fortschreitende Verwelkung. Eleodea canadensis wurde durch 0,2%ige Lsg. des Dicyandiamids nicht geschädigt, sondern verwendete dasselbe als N-Quelle. Gegen niedere Organismen zeigt Dicyandiamid eine auffallende Indifferenz. Für Wirbeltiere ist Dicyandiamid ebenfalls kein Gift. Eine Maus von 20 g Gewicht zeigte nach subcutaner Injektion von 40 mg Dicyandiamid (= 2 g pro kg Körpergewicht) nicht einmal vorübergehende Erkrankung. Im Gegensatz hierzu ist das Dicyandiamidin nicht ungiftig. Unter Berücksichtigung der giftigen Wrkg. des Cyanamids u. der physiologischen Indifferenz des Dicyandiamids versucht Vf., die Frage der Konstitution des letzteren zu entscheiden, für welches 5 Strukturformeln aufgestellt sind. Vf. glaubt sich zu der Annahme berechtigt, daß der schwach saure Charakter des Dicyandiamids durch die Imidringformel besser dargestellt wird. Auch scheint das Verhalten gegen Bakterien dafür zu sprechen. (Chem.-Ztg. **32**. 676—77. 15/7.) BRAHM.

E. Friedmann, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper. 7. Mitteilung. Über die Bildung von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure bei der Leberdurchblutung.* In früheren Mitteilungen (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 151; C. **1908**. I. 969. 970. 971. 2050) war dargetan worden, daß die verzweigten methylierten Aminosäuren mit tertiärem Wasserstoff in β-Stellung zur Carboxyl-

Digitized by Google

gruppe in hervorragender Weise vom Tierkörper ausgenutzt werden können. Im Anschluß an diese Verss. u. an die von EMBDEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 8. 129; C. 1906. I. 1670—71) beobachtete B. von Acetessigsäure aus Isovaleriansäure prüft Vf. die *α-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$, die *β-Oxyisovaleriansäure*, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, *Brenzweinsäure*, $COOH \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und die *Citramalsäure*, $COOH \cdot (CH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, auf ihre Fähigkeit bei Durchblutungsversuchen an der überlebenden Leber Acetessigsäure zu bilden. Von den untersuchten 8S. zeigte sich nur die β-Oxyisovaleriansäure imstande, Acetessigsäure zu bilden. Sie kommt daher allein in Betracht als Zwischenprod. beim Übergang von Isovaleriansäure in Acetessigsäure. Hingegen scheint der Abbau der Isopropylgruppe der Isovaleriansäure im Tierkörper nicht auf dem Wege der Oxydation einer Methylgruppe zur Carboxylgruppe und nachträglicher Eliminierung der entstandenen Carboxylgruppe zu verlaufen, da weder Brenzweinsäure noch Citramalsäure in Acetessigsäure übergehen.

β-Oxyisovaleriansäure; 62,5 g Jodessigester werden mit 21,2 g Aceton unter guter Kühlung binnen 9 Stdn. auf 19 g geraspeltes Zn getröpfelt. Nach 24stdg. Stehen u. 3stdg. Erwärmen wird das Reaktionsgemisch mit k. H_2SO_4 zersetzt. Die wss. Fl. wird mit Ä. ausgezogen, mit $NaHSO_3$- und mit Na_2CO_3-Lsg. geschüttelt, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Ä. unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 13 mm und 68—69° gehen 22,5 g eines Gemisches von Jodessigester und β-Oxyisovaleriansäure über. Diese werden mit 12 g KOH in 50 ccm W. in der Wärme verseift. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 wird das Gemisch von Jodessigsäure und Oxyisovaleriansäure mit Ä. extrahiert. Der sirupöse Rückstand des Extraktes wird in 1 l W. mit Ag_2O gesättigt. Aus der wss. Lsg. werden 11,9 g Silbersalz der β-Oxyisovaleriansäure erhalten, die aus W. umkrystallisiert wurden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 365—70. Juni. Berlin. I. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

E. **Friedmann**, *Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper.* 8. Mitteilung. *Über das Verhalten der α,β-ungesättigten Säuren bei der Leberdurchblutung.* Dimethylacrylsäure, Citracon- und Mesaconsäure, Crotonsäure werden in der überlebenden Leber auf ihr Acetessigsäurebildungsvermögen untersucht. Nur die Dimethylacrylsäure und die Crotonsäure bewirken eine Neubildung von Acetessigsäure, wobei als Zwischenprodd. vermutlich β-Oxyisovaleriansäure, resp. β-Oxybuttersäure entstehen. Die Tatsache, daß weder Mesaconsäure, noch Citraconsäure in Acetessigsäure übergehen, spricht für die im obigen Referat erwähnte Anschauung, daß die Methylgruppe des Isopropylrestes der Isovaleriansäure im Organismus nicht als Carboxyl abgespalten wird. — *β-Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot COOH$. B. aus 26,3 g β-Oxyisovaleriansäureester (vgl. obiges Referat) durch Wasserabspaltung nach der Methode von WALLACH (2-stdg. Erhitzen auf 140—145° mit der doppelten Menge $KHSO_4$). Der erhaltene *Dimethylacrylsäureester* (12,5 g) siedet bei 19 mm Druck bei 67—75°. Wasserklares Öl, gibt bei der Verseifung 6 g KOH und 15 ccm W. 7,5 g Dimethylacrylsäure, F. 69—70°. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 371—75. Juni. Berlin. I. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

H. D. **Dakin**, *Einige Bemerkungen zu der Mitteilung von Friedmann: „Zur Kenntnis des Abbaues der Carbonsäuren im Tierkörper“.* Die auf physiologischen Befunden basierende KNOOPsche Regel (s. folgendes Referat) erhält in den rein chemischen Experimenten des Vfs. (Journ. of Biol. Chem. 4. 77. 97. 221. 233; C. 1908. I. 1160. 1161. 1164. 1259) eine Stütze. Danach hält Vf. entgegen FRIEDMANNs Ansicht (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 151; C. 1908. I. 969) das Prinzip der physiologischen β-Oxydation durch chemische Analogien bewiesen.

Digitized by Google

(Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 404—5. Juni. New-York. Lab. von C. A. HERTER.) GUGGENHEIM.

Franz Knoop, *Zur Oxydation von Fettsäuren.* Von FRIEDMANN war (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 151; C. **1908**. I. 969) das vom Vf. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 150—62; C. **1905**. I. 275) aufgestellte Prinzip der „β-Oxydation" kritisiert worden. Nach diesem Prinzip nimmt Vf. beim Abbau der Fettsäuren eine intermediäre B. von β-Oxysäuren an und stützt diese Anschauung mit mehreren physiologischen Befunden (vgl. l. c.). Die von FRIEDMANN zu einem derartigen Oxydationsvorgang vermißte chemische Analogie liegt vielleicht in den Befunden DAKINS (vgl. obiges Ref. und Journ. of Biol. Chem. **4**. 77. 97. 221. 233; C. **1908**. I. 1160. 1161. 1164. 1259). (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 411 bis 414. Juni.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carlo Foà, *Eine Methode graphischer Registrierung einiger Gärungsvorgänge* läßt sich, wenn *Oxydasewirkungen* vorliegen, auf die Fixierung eines Teiles des vorhandenen Sauerstoffs gründen, indem man den Grad der Druckverminderung feststellt. Der zu untersuchende Vorgang vollzieht sich in einer geschlossenen Flasche, welche mit einem MOSSOschen Plethysmographen in Verb. steht, der, während er die Änderungen des Druckes registriert, gleichzeitig den Druck im Innern des Gefäßes gleichmäßig erhält. Um die Temp. im Reaktionsgefäß wie unbedingt erforderlich, auf 0,02—0,03° konstant zu erhalten, hat Vf. einen Regulator nach dem von KENZO SUTO ersonnenen Typus konstruiert, welcher genau beschrieben ist. Der App. ist natürlich nur verwendbar, wenn bei der Oxydation keine Gase, wie CO_2 oder CO, entstehen. Nach den Verss. des Vfs. trifft diese Voraussetzung zu für die Oxydation des *Tyrosins* mit der *Tyrosinase* eines Glycerinextraktes von Russula delica, ferner für die Oxydation des *Guajacols*, des *p-Phenylendiamins*, des *Hydrochinons* und des *Guajacharzes*, nicht aber des *Pyrogallols* mit *Laccase*. Bei der Oxydation des Pyrogallols in An- oder Abwesenheit von Natronlauge oder Laccase wird stets CO_2, kein CO gebildet. Die bei der Unters. der ersten 5 genannten Stoffe erhaltenen Kurven werden wiedergegeben; sie zeigen, daß die Rk. im Anfang langsam verläuft, dann ergibiger fortschreitet, um gegen Ende von neuem langsamer zu werden, da sich die Kurve dann der Horizontalen nähert. (Biochem. Ztschr. **11**. 382—99. 1/7. Turin. Physiol. Inst.) MEISENHEIMER.

Ch. Philoche, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Amylase und die Maltase.* (Forts. von Journ. de Chim. physique **6**. 212; C. **1908**. I. 2050.) *Diastase* (*Amylase*) aus Malz bewirkt selbst noch in 0,004%ig. Lsg. (1 : 25000) binnen 8—9 Stdn. die praktisch vollständige Verzuckerung einer 2%ig. *Stärke*lsg. Bei geringeren Diastasekonzentrationen verläuft die Hydrolyse langsamer, bleibt aber selbst bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 noch merklich. — *Glykogen* in 2%ig. Lsg. erfordert zur vollständigen Verzuckerung viel größere Diastasemengen, nämlich 1 g in 50 ccm. Bei geringeren Konzentrationen (weniger als 1 : 100) setzt die Hydrolyse zwar rasch ein, kommt aber bereits nach 1 Stde. fast zum Stillstand. Bei einem Diastasegehalt von 1 : 800 bis 1 : 10000 ist die Menge der gebildeten Maltose der Enzymmenge proportional, bei höheren Konzentrationen wird verhältnismäßig weniger Maltose gebildet. Das Stillstehen der Hydrolyse rührt nicht von einer Zerstörung oder Schwächung der Diastase her, denn das Enzym zeigt noch etwa dieselbe Aktivität, wenn man nach 26 Stdn. neues Glykogen oder auch Stärke

Digitized by Google

zugibt. Das beim Stehenbleiben der Rk. noch nicht in Maltose verwandelte Glykogen ist nicht mehr als solches vorhanden, denn die Lsg. färbt sich mit Jod nicht mehr braun; doch bleibt das Kohlehydrat mit A. fällbar.

Die Hydrolyse der Stärke durch Malz- oder Takadiastase folgt keinem einfachen Gesetz. Im Anfang nimmt die relative Geschwindigkeit ab, bis etwa 30% Maltose gebildet sind, dann wird sie konstant u. bleibt es, bis 90—94% Stärke umgewandelt sind. Dieser eigenartige Verlauf der Hydrolyse ist nicht auf eine Veränderung des Enzyms zurückzuführen, denn wenn man die Hydrolyse durch Aufkochen unterbricht und dann wiederum durch Hinzufügen einer neuen Menge Diastase in Gang setzt, so wiederholt sich die charakteristische erste Periode nicht. Auch die vorangehende Behandlung der Stärkelsg. (kurzes Kochen, stundenlanges Aufbewahren bei 31,5°) ist ohne Einfluß. Die Wrkg. der Diastase auf Stärke setzt sich jedenfalls aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen, nämlich erstens der B. eines komplexen Kolloids, Stärke + Diastase, welches aus der Lsg. ausfällt, und zweitens der chemischen Veränderung der Stärke, als deren Resultat die Maltose erscheint. — Die Mengen von Malzdiastase, welche erforderlich sind, um einerseits Stärke und andererseits Glykogen mit gleicher Geschwindigkeit zu spalten, verhalten sich etwa wie 1 : 100 für geringe und wie 1 : 20 für hohe Konzentrationen. Dagegen hydrolysiert die Diastase des Pankreassaftes Glykogen nur wenig langsamer als Stärke, nämlich etwa halb so schnell, eine bemerkenswerte Anpassung der tierischen Diastase an das Glykogen. — Zum Schluß folgt ein Vergleich der Maltase und Diastase mit den anderen bisher genau studierten Enzymen u. endlich ausgedehnte allgemeine Betrachtungen über die Theorien der *Enzymwirkung* überhaupt. (Journ. de Chim. physique **6**. 355—423. 15/6. Paris. Lab. de physiologie de l'Université.) MEISENHEIMER.

Joseph Mendel, *Wirkung des Zinkions auf die Nährböden der Bakterien.* Zinkion wird mittels des elektrischen Stromes von einer Zinkanode aus in verschiedene Bakterienkulturen (B. subtilis, B. prodigiosus, St. Aureus, B. Anthracis) eingeführt. Sowohl die Keime, als die voll entwickelten Kulturen werden durch das Zinkion geschädigt. Gelatinenährböden, in denen elektrolytische Zinkionen eingeführt waren, brachten die nachher eingesäten Keime nur zur spärlichen Vegetation. Die hemmende Wrkg. des Zinkions wächst mit der Stromstärke, mit der Dauer der Stromwirkung und mit der Größe der Elektrodenfläche. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1290—91. [15/6.*].) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Mezger und **Karl Fuchs**, *Über bleihaltige Kinderspielwaren.* Vff. haben stark bleihaltige Puppengeschirre mit Speichel, Apfelmus und Milch behandelt; die hierbei aufgenommenen Mengen Blei (von Speichel 0,9—2,8 mg, von den Speisen 0,4—1,6 mg) sind verhältnismäßig gering im Hinblick auf die in Anbetracht der Verhältnisse im praktischen Leben außerordentlich lange Dauer der Einw. Die Gefahr, daß bei bestimmungsgemäßem Gebrauche solcher Spielwaren Gesundheitsschädigungen eintreten können, ist somit keineswegs groß. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1556—57. 17/7. [10/5.] Stuttgart. Chem. Lab. der Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.) RÜHLE.

G. Buglia, *Über einige physikalisch-chemische Merkmale der homogenisierten Milch.* Die elektrische Leitfähigkeit homogenisierter Vollmilch und erst nach dem Abrahmen homogenisierter Milch ist etwas größer als die der entsprechenden nicht homogenisierten Milch; der osmotische Druck dagegen ist stets geringer.

Digitized by Google

Die Ausflußzeit homogenisierter Vollmilch ist größer als die der gewöhnlichen Vollmilch; bei abgerahmter Milch sind die beiden Ausflußzeiten gleich. Während des Älterwerdens homogenisierter Milch lassen sich mit Sicherheit keine Veränderungen der genannten physikalisch-chemischen Merkmale feststellen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 353—54. Juni. Neapel. Physiolog. Inst. der Kgl. Univ. Leiter: Prof. F. Bottazzi.) Rühle.

Emil Konradi, *Stehen das scharfe Abrahmen und das scharfe Ausbuttern in einem Verhältnis zueinander?* Infolge des bisher stetig zunehmenden Entrahmungsgrades mittels Zentrifugen steigt die Zahl der durch Zersplitterung der größeren Fettkügelchen in den Rahm gelangenden kleinen Fettkügelchen, und es liegt die Annahme nahe, daß diese dem Ausbuttern größere Schwierigkeiten bereiten als die größeren Fettkügelchen. In der Tat konnte Vf. feststellen, daß, während in den Jahren 1898—1905 der Fettgehalt der Magermilch um 0,011% sank, der der entsprechenden Buttermilch um 0,074% stieg. Wenn dies auch von anderen Ursachen bedingt sein kann, so kann doch aber auch das scharfe Abrahmen daran teilhaben, und es scheint, als ob die Grenze des rentabeln scharfen Abrahmens erreicht sei. (Maelkeritidende **20**. 433—37; Milch-Ztg. **37**. 313—14. 4/7. Übersetzt von J. Kaufmann.) Rühle.

M. Siegfeld, *Kritische Anmerkungen zu der Abhandlung von Konradi: Stehen das scharfe Abrahmen und das scharfe Ausbuttern in einem Verhältnis zueinander?* Die Schlußfolgerungen Konradis (vgl. vorstehendes Ref.) sind unzulässig, da der Butterungsvorgang zu verwickelt ist, als daß die Größe der Fettkügelchen und der Entrahmungsgrad ohne weiteres dazu in Beziehung gesetzt werden könnten. Außerdem ging aber Vf. im Jahre 1903 auf 1904 von dem Storchschen Extraktionsverf. zu dem Röse-Gottliebschen Verf. über und addiert, um dies auszugleichen, zu den Ergebnissen der Jahre 1899—1904 zu dem Fettgehalt der Magermilch 0,015% und der Buttermilch 0,03% hinzu. Dies ist willkürlich, da die Extraktionsverff. für Magermilch nicht nur niedrigere Werte geben als das Gottliebsche Verf.; dagegen geben erstere bei Buttermilch stets um einen verhältnismäßig hohen Betrag niedrigere Werte als letzteres. Hiernach ergibt sich aus den Konradischen Zahlen, daß während der verschiedenen Jahre eine nennenswerte Veränderung im Fettgehalte weder der Magermilch noch der Buttermilch stattgefunden hat. (Milch-Ztg. **37**. 340. 18/7. Hameln.) Rühle.

W. R. Daniel und **J. Mc Crae**, *Mafurafett und Mafuraöl.* Vff. untersuchten reines Mafurafett und -öl und fanden folgende Zahlen: 1. *Mafuraöl.* Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur klar u. fl., es erstarrt unter 5°; seine Farbe ist leicht gelblich, fest rein weiß. $D.^{15}_{15}$ = 0,931, $D.^{99}_{15}$ = 0,920, $D.^{40}_{15}$ = 0,913. Zeiss'sches Butterrefraktometer bei 20° = 65,6°, bei 30° = 60,1°, bei 40° = 54,6°; S (als Ölsäure) 8,9%, VZ. = 202,5, Jodzahl = 66. VZ. des acetylierten Öles ungefähr = 235, AZ. = 36,5, RMZ. = 2,0, Unverseifbares 0,8%, Halphensche Probe negativ, opt.-inaktiv. Die gemischten unl. Fettsäuren des Öles gaben folgende Zahlen: $D.^{99}_{15}$ = 0,854, F. = 44,2°, Zeiss'sches Butterrefraktometer bei 50° = 37,2°, Neutralisationswert = 201, VZ. = 206, Jodzahl = 68. 2. *Mafurafett.* Farbe gelblich. $D.^{99}_{15}$ = 0,909, $D.^{40}_{15}$ = 0,902. F. = 29,5—38°. Zeiss'sches Butterrefraktometer bei 40° = 47,3°, S (als Ölsäure) 14,7%, VZ. = 201, Jodzahl = 43,5, VZ. des acetylierten Öles 218, AZ. = 16, RMZ. = 1,3, Unverseifbares 1,2%. Die daraus gewonnenen unl. Fettsäuren gaben folgende Zahlen: $D.^{99}_{15}$ = 0,842°, F. = 52,1°, Zeiss'sches Butterrefraktometer bei 57° = 26,3°, Neutralisationszahl = 204, VZ. = 205, Jodzahl = 46. (The Analyst **33**. 276—77. Juli. Johannesburg. The Governments Laboratories.) Dittrich.

Digitized by Google

Paul Trübsbach, *Nochmals die Kognakfrage.* Antwort auf eine Besprechung der Arbeit des Vfs. (S. 260) in der „Deutschen Nahrungsmittel-Rundschau" Nr. 13, in der die Richtigkeit seiner Darlegungen bestritten wird. Vf. hält seine Schlüsse in vollem Umfange aufrecht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 255—56. 15/7. [8/7.] Chemnitz.) RÜHLE.

Julius Tóth, *Beiträge zur Frage über den Kartoffelgehalt des Brotes.* Weder der auf Trockensubstanz bezogene Proteingehalt, noch der auf NaCl-freie Asche bezogene Gehalt an P_2O_5 läßt sichere Schlüsse auf die im Brote enthaltene Kartoffelmenge zu. Verss. zur Best. der Refraktometerzahlen der Ätherextrakte von Weizen- und Roggenmehlen und von Kartoffeln, sowie der daraus und aus Weizenkartoffelbrot dargestellten Fettsäuren sind noch nicht beendet. (Vgl. RÓZSENYI, Chem.-Ztg. **31**. 559; C. **1907**. II. 360). (Chem.-Ztg. **32**. 685—86. 18/7. Budapest. Chem.-technolog. Lab. der Chem. Kontroll-Vers.-Stat.) RÜHLE.

Fleury, *Mit Wickensamen verfälschter Pfeffer.* Ganzer schwarzer Pfeffer enthielt 30% der Samen von Vicia sativa, denen durch Eintauchen in eine Auskochung von Pfeffer, Paradieskörnern u. a. ein scharfer Geschmack und durch rasches Trocknen eine runzelige, pfefferähnliche Oberfläche erteilt worden war. (Rev. intern. des falsific. **21**. 63. April-Mai. Reims.) RÜHLE.

H. Matthes und **F. Streitberger**, *Über Wacholdermus.* (Vgl. LÜHRIG, Pharm. Zentralhalle **49**. 277 und KÖPCKE, Pharm. Zentralhalle **49**. 279; C. **1908**. I. 1789.) Vff. geben die Untersuchungsresultate von 3 Wacholderextrakten an. Probe 1 war bei einer umherziehenden Händlerin entnommen worden, Probe 2 stammte aus einer Fabrik von Koniferenpräparaten und sollte dem D. A. B. IV entsprechen, Probe 3 war in einer Drogenhandlung gekauft worden. Die gefundenen Werte waren folgende: D.^{15} der Lsg. 1 + 2 1,0941 (1); 1,1082 (2); 1,1211 (3). Trockensubstanz gewichtsanalytisch 73,47 (2); 80,70% (3). W. 32,8 (1); 26,53 (2); 19,30% (3). Gesamtsäure in ccm n. S. 13,0 (2); 19,5 (3). Polarisation der 10%ig. Lsg. im 200 mm-Rohr: a) vor der Inversion −0,41 (2); 0,06° (3); b) nach der Inversion +13,5 (1); −0,25 (2); −0,48° (3). Probe 1 war zweifellos ein mit Stärkesirup versetztes Prod. Probe 2 entsprach in bezug auf Löslichkeit dem D. A. B. IV. Die Asche enthielt etwas Cu, weil das Extrakt in einer kupfernen Blase eingedampft worden war. Probe 3 besaß nicht den Geruch des Wacholderbeeröles, mit gleichen Teilen W. gemischt, gab es eine klare Lsg. Die vom D. A. B. IV geforderte Trübung beim Vermischen mit W. ist auf einen Gehalt von natürlichen, harzigen Bestandteilen der Beeren zurückzuführen, und durch Verss. wurde festgestellt, daß man durch Zugabe von Invertzucker ein ursprünglich sich trüb auflösendes Wacholderextrakt zur klaren Lsg. 1:1 bringen kann. Es ist also in der klaren Löslichkeit von Wacholderextrakt ein Hinweis gegeben, daß zur Vermehrung der M. ein Zusatz von Invertzucker oder ähnlichen Stoffen stattgefunden hat. Ein als Wacholderextrakt bezeichnetes Präparat muß dem D. A. B. IV entsprechen. Unter Wacholdermus ist ein dem Extrakt in bezug auf Darst. u. Beschaffenheit gleichwertiges Prod. zu verstehen. Wacholdersaft ist ein mehr oder weniger versüßtes (Stärkesirup, Zucker, Rübensaft) Extrakt und braucht in bezug auf Löslichkeit nicht dem D. A. B. IV zu entsprechen, die verwendeten Zusätze müssen unbedingt deklariert werden. (Pharmaz. Ztg. **53**. 534—35. 4/6. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchem. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Digitized by Google

Medizinische Chemie.

Adolphe Javal, *Über die molare Konzentration der Flüssigkeiten des Organismus im pathologischen Zustand.* Zwischen dem NaCl-Gehalt und der bei einigen Krankheiten auftretenden Hypertonie, resp. Hypotonie der normalen und pathologischen Körperflüssigkeiten (Blutserum, Ödemflüssigkeit, Pleura- und Ascitesflüssigkeit) findet kein Parallelismus statt. Die Schwankungen des NaCl-Gehaltes genügen nicht, um bestehende Hypotonie und Hypertonie zu erklären. Auch der in vielen Fällen veränderte N-Gehalt vermag die osmotischen Differenzen nicht zu erklären. Doch berechnet sich in einigen Fällen aus der durch Analyse gefundenen Zunahme an Harnstoff eine Depression des Gefrierpunktes, welche mit dem experimentell bestimmten Δ übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1328—30. [22/6.*].)
GUGGENHEIM.

Ernst Vahlen, *Pankreas und intermediärer Stoffwechsel.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat aus dem Pankreas einen Bestandteil isoliert, der Zucker selbst nicht vers., aber die Fähigkeit besitzt, Zuckerzersetzungen zu beschleunigen. Er hat mit dieser Substanz die Zuckerausscheidung bei Phloridzintieren bedeutend herabgesetzt und hält eine therapeutische Verwertung beim Diabetes für möglich. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 201—3. 27/6. [5/6.] Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) GUGGENHEIM.

L. A. Mennechet, *Pseudoalbumin oder Mörnerscher Körper. Ursprung und Bezeichnung.* Vf. hat in 7 von verschiedenen Kranken stammenden Harnen, welche sämtlich die Rkk. des sog. Pseudoalbumins gaben, *Colibazillen* gefunden. Zwei dieser Harne, welche auf aseptischem Wege der Harnblase entnommen worden waren, erwiesen sich als wirkliche Reinkulturen des genannten Bazillus. Es scheint daher, daß das Pseudoalbumin ein Ausscheidungs- oder Verarbeitungsprod. des Colibazillus u. seine Ggw. das Zeichen einer durch diesen Bazillus hervorgerufenen Krankheit ist. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 345. Juni.) DÜSTERBEHN.

J. Bauer, *Über die bei der Wassermannschen Luesreaktion wirksamen Körper und über die hämolytischen Eigenschaften der Organextrakte.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Die bei der WASSERMANNschen Luesrk. im Luesserum wirksamen Bestandteile fallen beim Dialysieren des Serums mit den Globulinen aus. Ebenso wie Seifen haben auch die komplementbindenden Organextrakte der WASSERMANNschen Rk. an sich blutlösende Wrkg., die sich durch Zusatz geringer Serummengen verliert. Die geringsten lösenden Dosen dieser Extraktlysine werden durch Erhitzen in ihrer hämolytischen Kraft gehemmt, bezw. geschwächt. Der Kochsalzzusatz spielt bei der Extrakthämolyse eine Rolle, insofern in Rohrzuckerlsg. die Hämolyse gehemmt wird. In isotonischer Rohrzuckerlsg. versagt auch die Hämolyse von Hammelblut durch den Normalamboseptor des Menschenserums u. Meerschweinchenkomplement. Eine Identifizierung der Wrkg. von Organextrakten + Blutserum mit den Serumkomplementen (im Sinne NOGUCHIS) konnte nicht konstatiert werden. Dagegen läßt sich die hämolytische Fähigkeit einer blutlösenden Mischung von Extraktlysinen u. kleinen Serummengen durch Erhitzen aufheben, ähnlich der Komplementinaktivierung. Manche Sera haben die Eigenschaft, in größeren Mengen die lytische Kraft der Extraktlysine zu verstärken, in kleinen zu hemmen. Bei 56° wird eine solche Kombination inaktiviert. (Biochem. Ztschr. **10**. 301—13. 23/6. [2/5.] Düsseldorf. Lab. d. Klinik f. Kinderheilkunde.)
RONA.

A. Gascard und **E. Bance**, *Vergiftung durch Sublimat. Tod am 25. Tage. Positiver Nachweis des Quecksilbers in den Eingeweiden.* In einem Falle, wo nach

Digitized by Google

einer absichtlich herbeigeführten Quecksilbervergiftung der Tod erst nach 25 Tagen eingetreten war, konnten Vff. in der Leber noch 6,8, in der einen Niere 1,0, in der anderen Niere 0,6 mg, im Dünndarm u. Gehirn Spuren von Hg nachweisen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 5—8. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

Friedrich Eschbaum, *Über ein Verfahren, allen Flüssigkeiten das gleiche Tropfengewicht zu geben (20 Tropfen = 1 g).* Man kann auf einfache Weise die Tropfengröße durch Veränderung der Abtropffläche variieren; konstruiert man 4 verschiedene Abtropfflächen (Durchmesser 3,0, 5,4, 7,2, 11,4 mm), so kann man bewirken, daß für alle Arzneimittel in für die Praxis genügender Annäherung 20 Tropfen = 1 g wiegen. Nach einer beigegebenen Tabelle läßt sich mit Leichtigkeit und Sicherheit das richtige Tropfglas mit der entsprechenden Abtropffläche finden. Diese vom Vf. in Gemeinschaft mit TRAUBE konstruierten *Vigintagläser* werden von der Akt.-Ges. f. pharm. Bedarfsartikel, Kassel, hergestellt. Vf. führt noch eine ausführliche Tropfentabelle zum Normaltropfglas mit einer Abtropffläche von 3 mm Durchmesser an. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 297—308. [7/5.*] Berlin.) HEIDUSCHKA.

Ludwig Kroeber, *Über Ampullen.* Vf. bespricht zunächst die Herst. sterilisierter Lsgg. in Ampullen (Einschmelzgläsern). Des weiteren hat Vf. eine Reihe im Handel befindlicher Glassorten und Ampullen in bezug auf die Neutralität nach F. MYLIUS untersucht u. spezielle Prüfungen über das Verhalten dieser Glassorten bei der Sterilisation von Arzneilsgg. nach BARONI (Giorn. Farm. Chim. **53**. 481; C. **1905**. I. 43) angestellt. Danach hat sich nach dem Grade der Empfindlichkeit gegen freies Alkali folgende Reihenfolge ergeben: Morphin, Sublimat, Phenolphthalein, Strychnin, wobei Morphinlsg. am wenigsten, Strychninlsg. am meisten beeinflußt wird. Ferner hat sich herausgestellt, daß nur Ampullen, die aus Jenaer Normalglas 16 III hergestellt sind, allen Anforderungen gerecht werden, und mit Ausnahme eines böhmischen Glases, das dem Jenaer Normalglas an Güte nahezu gleichstand, waren alle übrigen untersuchten Gläser als unbrauchbar oder mindestens als zweifelhaft zu bezeichnen. Der Vers., Ampullen mit einem Gehalte von wasserlöslichem Alkali durch vorheriges Auskochen mit W. zu verbessern, hatte nicht den gewünschten Erfolg. (Apoth.-Ztg. **23**. 458—60. 24/6. München. Lab. d. Krankenhausapoth. r. I.) HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Leciferrin.* Die in Gemeinschaft mit **O. Kuhn** ausgeführte Unters. einer Originalflasche Leciferrin von 450 ccm Inhalt lieferte folgende Werte. In 100 ccm Fl., D. 1,0627, waren enthalten: 13,20 g A., 22,0 g Extrakt, 0,2870 g Asche, 0,026 g Gesamt-N, 20,84 g Zucker (als Invertzucker), 0,009725 g in A. l. Phosphorsäure (PO_4), entsprechend 0,08 g Lecithin, 0,017 g Gesamt-PO_4, 0,135 g Eisen (Fe). Die braunrote, neutral reagierende Asche enthielt hauptsächlich Fe u. PO_4, daneben Ca und Mg, sowie Spuren von K, Na u. Cl. Anscheinend enthält Leciferrin eine feste Verb. von Lecithin mit Fe, bezw. Eisenhydroxyd, wie sie z. B. durch Ausfällen einer alkoh. Lecithinlsg. mit Liquor ferri oxychlorati erhalten wird. Die vom Fabrikanten angegebenen Zahlen, wonach Leciferrin eine Verb. von 0,5 Lecithin und 0,3 Eisenhydroxyd enthalten soll, haben durch die Unters. des Vfs. keine Bestätigung erfahren. (Apoth.-Ztg. **23**. 514—15. 15/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Gilg, *Welche Strophantusart verdient, als offizinell in das neue Arzneibuch aufgenommen zu werden?* (Vgl. HARTWICH, Apoth.-Ztg. **22**. 1017; C. **1908**.

Digitized by Google

I. 156) Die Droge von Strophantus hispidus ist unbedingt der Kombedroge vorzuziehen und an ihre Stelle in das neue Arzneibuch aufzunehmen, allerdings nur, solange die ungünstigen Bezugsverhältnisse und das Fehlen umfassender klinischer Verss. für die Gratusdroge hindernd bestehen. Und zwar, weil die Hispidusdroge, im Gegensatz zur Kombedroge, nach jeder Hinsicht genau bekannt ist. Die Strophantinrk. tritt bei ihr mit Sicherheit auf, u. die verhältnismäßig leicht zu charakterisierenden Samen lassen sich in genügenden Mengen, in absol. Reinheit und unverhältnismäßig billig beziehen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 284—97. [7/5.*] Steglitz.) HEIDUSCHKA.

Wb., *Jodvasogen*. Vf. unterzog das Präparat einer eingehenden qualitativen und quantitativen Unters., danach setzt sich dasselbe wie folgt zusammen: Anorganisch gebundenes J, meist NH_4J, 9,54%, organisch gebundenes J (Jodfettsäure) 0,18%, Fettsäure ca. 45%, Unverseifbares (Paraffinöl) ca. 25%, A. u. NH_3 ca. 20%. Durch Verss. wurde noch festgestellt, daß die Resorption des Jodvasogens nur eine sehr geringe ist. (Pharmaz. Ztg. **53**. 514—15. 27/6.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Paul Sorauer, *Beitrag zur anatomischen Analyse rauchbeschädigter Pflanzen. II.* In Fortsetzung früherer Studien (Landw. Jahrb. **33**. 585; cf. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **21**. 526; C. **1904**. I. 688) hat Vf. die Veränderungen verfolgt, welche die Nadel der *Fichte* in ihrem Äußeren, ihren Zellformen und ihrem Zellinhalte durch natürliche und industrielle Einflüsse, wie Schädigungen durch SO_2, NH_3, HCl, HF und Asphaltdämpfe erleidet. Die Unterss. bestätigten, daß es nicht ratsam erscheint, auf Grund der mkr. oder der chemischen Analyse allein ein Urteil über *Rauchbeschädigungen* abzugeben, da Sicherheit nur durch gemeinsame Arbeit des Botanikers und Chemikers erlangt werden kann. Die Unterss. ergeben weiter die Notwendigkeit sorgfältigster Probeentnahme des Untersuchungsmateriales. Zur Unterstützung der Begutachtung empfiehlt sich der sogenannte „Fangpflanzenbau". (Landw. Jahrb. **37**. 673—710. 4/6.) MACH.

R. E. Swain und **W. D. Harkins**, *Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch. II. Arsen in der dem Schmelzhüttenrauch ausgesetzten Vegetation.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 970; C. **1907**. II. 936.) Vff. berichten über die Unters. von Vegetabilien, die in der Umgebung der Schmelzhütte von Anaconda (Montana) gesammelt wurden. Als Untersuchungsmaterial wurde meist frisches Gras und Heu, teilweise aber auch Laub- und Nadelblätter, sowie Rindenteile benutzt. Die Zers. der Vegetabilien wurde dadurch bewirkt, daß in einer Kasserole 30—200 g der Probe mit Hilfe einer Pipette mit konz. HNO_3 befeuchtet wurden. Der Zerfall der Gewebe beginnt sofort und ist zuweilen so energisch, daß die Einw. durch Kühlen oder Verdünnen mit W. gemäßigt werden muß. Bei zeitweisem Rühren entsteht bald, ohne daß erwärmt zu werden braucht, eine gelbe, halbfl. M. Man dampft dann die Hauptmenge der HNO_3 ab, läßt 5—8 ccm konz. H_2SO_4 zutropfen und erhitzt im Luftbade auf nicht mehr als 180°. Ist das Gewebe dann noch nicht vollkommen zerstört, so setzt man noch kleine Mengen HNO_3 zu, läßt aber vor jedem Zusatze die Kasserole auf 100° abkühlen. Man erhält schließlich einen durch angesäuertes W. leicht extrahierbaren Rückstand. Das so erhaltene Extrakt verd. man auf ein bestimmtes Volumen und verwendet aliquote Teile zur Analyse. As wurde nach der MARSH-BERZELIUSschen Methode durch Wägung der erhaltenen Spiegel bestimmt. Zur Best. des Cu wurde ein Teil der Lsg. in einer Porzellanschale zur Trockne ver-

Digitized by Google

dampft, verascht und aus einer Lsg. des Rückstandes in verd. HNO_3 Cu elektrolytisch niedergeschlagen. Der in den Proben ermittelte Gehalt an As_2O_3 steigt bis auf 1551 Tle. per Million, der Gehalt an Cu bis auf 1800 Tle. per Million.

Der Gehalt der Pflanzen und Pflanzenteile an As und Cu schwankt außerordentlich nicht nur mit der Entfernung von der Schmelzhütte, sondern auch mit der Himmelsrichtung. Die größte Anhäufung an As findet nach Beendigung der Wachstumsperiode und nach dem Absterben der Pflanze statt. Bei Beginn des Sommers wird ein großer Teil des auf den Pflanzen niedergeschlagenen As durch den Regen abgewaschen, im Winter wird die Vegetation durch den Schnee geschützt. Die günstigste Zeit für die Anhäufung des As ist das Ende des Sommers und der Herbst. Daß es sich um As handelt, das aus der Atmosphäre auf den Pflanzen niedergeschlagen worden ist, u. nicht um aus dem Boden aufgenommenes As, geht am deutlichsten aus dem hohen As-Gehalte des vom Heu abgesiebten Staubes hervor. Der im Heustaub ermittelte As-Gehalt schwankt von 0,0987 bis 0,9190%. Die Versuchsergebnisse lassen keine andere Deutung zu, als daß der Schmelzhüttenrauch die Ursache des hohen As-Gehaltes der Vegetation in der Umgebung von Anaconda ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 915—28. Juni 1908. [28/12. 1907.] Missoula. The Univ. of Montana. California. Stanford Univ.)

ALEXANDER.

W. D. Harkins und **R. E. Swain**, *Die chronische Arsenvergiftung pflanzenfressender Tiere. Mitteilungen über Schmelzhüttenrauch. III.* In den Jahren 1902 bis 1903 trat in der Umgebung von Montana ein großes Tiersterben ein, das durch das aus dem Schmelzhüttenrauch auf den Pflanzen abgelagerte Arsen veranlaßt worden war. Im Jahre 1903 wurde von der Hütte eine neue errichtete, sehr hohe Esse und eine große Staubkammer in Betrieb genommen. Die Klagen der Farmer über ernsthafte Schädigungen durch Arsen hörten daraufhin bis zum Herbst 1904 auf. Unterss. von Futtermitteln (vergl. das vorsteh. Ref.) haben gezeigt, daß entsprechend wie es für die Einw. von SO_2 auf die Vegetation konstatiert worden ist, trotz der neu errichteten hohen Esse bedeutende Mengen von As von der Vegetation aufgenommen werden, und daß an vielen von der Schmelzhütte entfernteren Stellen die Wrkg. bedeutend verstärkt worden ist.

In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über umfassende Unterss. der Organe an chronischer Arsenvergiftung erkrankter Tiere. Zur Zers. der Gewebe wurde meist die in der folgenden Weise modifizierte CHITTENDENsche Methode benutzt. 100 g der Probe wurden in einer Kasserole mit 100 ccm HNO_3 versetzt, bis zur Verflüssigung der M. geführt und auf einer Asbestplatte in einem elektrischen Ofen $^1/_2$ Stde. lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 ccm kons. H_2SO_4 zugefügt, die Lsg. bis zu beginnender Bräunung erhitzt und dann in die h. Lsg. aus einem Tropftrichter durch ein Loch in dem als Bedeckung dienenden Uhrglase HNO_3 so schnell eintropfen gelassen, daß keine Schwärzung der Lsg. eintrat. Nach einiger Zeit konnte dann die Lsg. bis zur Entw. von Schwefelsäuredämpfen eingedampft werden, ohne daß sie sich schwärzte. Unter zeitweisem HNO_3-Zusatze wurde nun ein Teil der H_2SO_4 verdampft, die erkaltete Lsg. verd., von neuem eingedampft und die abgekühlte und wieder verd. Lsg. zur Best. von As nach MARSH benutzt. Die H-Entw. wurde 6 Stdn. lang im Gang erhalten und durch $SnCl_2$ die Aktivität des Zn erhöht. Die Dauer der H-Entw. ist bei der Best. wägbarer Mengen As von Bedeutung. Die besten Resultate wurden in einem besonders konstruierten, mit 4 sehr großen Brennern versehenen Ofen aus feuerfesten Ziegeln erhalten. An das erste Hartglasrohr wurde ein zweites angeschlossen und in einem zweiten Ofen erhitzt, um die Vollständigkeit der Zers. des Arsenwasserstoffs zu prüfen. Bei zu schnellem H-Strome wurde im zweiten Rohre immer As gefunden.

Digitized by Google

Der As-Gehalt der verschiedenen untersuchten Tierorgane schwankt von Spuren bis zu 460 Tln. per Million. Das Maximum wurde im Haar eines Füllens gefunden. In der Leber einer Kuh wurden 63,12 Tle. As per Million gefunden, eine Menge, die 43 mal so groß ist, als die im „Final Report Royal Commision on Arsenical Poisoning, 1903" als in Nahrungs- und Genußmitteln zulässig bezeichnete Menge.

Über die Empfindlichkeit von Tieren gegen As sind in der Literatur nur wenige Angaben enthalten. Verss., die Vff. mit Schafen ausführten, ergaben, daß ein tägliche Dosis von 0,046 g As_2O_3 auf 100 (engl.) Pfund Körpergewicht nach gewisser Zeit den Tod herbeiführt. Ein Schaf, das 0,123 g As_2O_3 25 Tage lang erhalten hatte, starb am 33. Tage. — Um die Verteilung des As im Organismus zu ermitteln, wurde bei einer Anzahl von Tieren möglichst jedes Organ untersucht. Bei einem an chronischer As-Vergiftung erkrankten Pferde führte die Unters. zu den folgenden Zahlen: Die Futtermittel enthielten: Gras I. 45, Gras II. 107,00, der Staub vom Heu 9190,00 Tle. As_2O_3 per Million. Von den Organen enthielten: Nasengeschwulst 658,00, feuchter Mageninhalt 25, getrockneter Mageninhalt 398, Harn 59, Haar des Schweifes 58, Leber 6, Schilddrüse 6, Magen 4,7, Milz 4,6, Pankreas 4,4, Dünndarm 4, Gehirn 3,3, Rückenmark 2,6, Muskelgewebe 2,5, Lunge 2,2, Knochen 2,2, Herz 2,1, Harnblase 1,4, Niere 1,4, Ohrspeicheldrüse 0,8, Fett 0,7, Suprarenalgewebe 0,06, Fl. um das Herz 0,05, Blut 0,03 Tle. per Million. — In der Mischmilch von Kühen aus dem Schmelzhüttendistrikte im Umkreise von 3—5 (engl.) Meilen von Anaconda wurden 0,18—4,20 Tle. As_2O_3 per Million gefunden.

Entsprechend der Angabe von MANN (Report of the Royal Commission S. 13), daß As im Haar lokalisiert und durch das Haar ausgeschieden werde, fanden Vff. in den Haaren der Tiere des Anacondadistrikts große Mengen As. So wurden z. B. im Haar eines Fohlens 605 Tle. As_2O_3 per Million gefunden, in der Leber dagegen 4,4 Tle., in den Knochen 13,2 Tle. Das Gras der Wiese, auf der dieses Fohlen geweidet hatte, enthielt nur 10 Tle. As_2O_3 per Million. Ein unbekannter Anteil des im Haar gefundenen As_2O_3 ist zweifellos aus der Atmosphäre auf das Haar abgelagert worden.

Am Schluß ihrer Abhandlung beschreiben Vff. die Symptome, unter denen die chronische Arsenvergiftung bei Pferden und Rindern im Schmelzhüttendistrikt aufzutreten pflegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 928—46. Juni. [14/3.] The Univ. of Montana and Stanford Univ.) ALEXANDER.

F. W. Dafert, *Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches.* Der Vf. wollte die Frage endgültig entscheiden, ob die den Pflanzenwuchs beeinträchtigende Beimengung von Perchloraten in den natürlichen Salpeterlagern und in den für Düngungszwecke bestimmten *Rohsalpetern* eine allgemeine ist (vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] **3**. 369; WETZKE, Österr. Chem.-Ztg. [2] **4**. 83; C. **1901**. I. 708). Er analysierte deshalb Muster des verschiedenartigsten Rohmaterials aus Chile und Bolivia — Methoden siehe Original — u. stellte gleichzeitig durch Krystallisationsverss. für die Hauptbestandteile fest, in welcher Reihenfolge und Verbindungsform sich diese abscheiden. Die wahrscheinlichste Zus. solcher Caliches ist in einer Tabelle im Original angegeben. Neben Caliches, in denen sehr viel Perchlorat vorhanden ist, finden sich auch solche, die so gut wie frei von *Perchlorsäure* sind. Gerade die technisch „reinsten", d. h. die salpeterreichsten Proben enthalten entgegen der gebräuchlichen Anschauung ungewöhnlich viel Kali, was das Vorkommen größerer Mengen von Kalisalpeter in Rohsalpeter erklärt und auch theoretisch bemerkenswert ist. — Die erhaltenen Resultate regen zu neuen Beobachtungen in verschiedener Hinsicht an. In sämtlichen untersuchten Proben finden sich bedeutende Mengen von Jodaten, in den meisten Perchlorat, in den beiden konzen-

Digitized by Google

triertesten Chromate. Bei ihrer Bildung dürften höhere Stickoxyde in freiem Zustand oder in Form ihrer labilen NH_4-Verbb. mitgewirkt haben, um bei intensiver Belichtung Jodide in Jodate und Perjodate, daran anschließend Chloride in Chlorate und Perchlorate (aus Jodaten und Chloriden) übergeführt zu haben. Die Annahme derartiger Oxydationsvorgänge bei der Entstehung des chilenischen Salpeters (vgl. OCHSENIUS, die B. des Natronsalpeters aus Mutterlaugen, Stuttgart 1887. S. 91) findet eine Stütze in dem Fehlen der Bromsalze in den Caliches. Es wäre zu wünschen, daß im Salpetergebiet die Zus. der Atmosphäre und der Ndd. untersucht würde. (Monatshefte f. Chemie **29**. 235—44. 21/4. [9/1.*].) BLOCH.

W. Ohlmer, *Über den Einfluß der Düngung und der Bodenfeuchtigkeit bei gleichem Standraum auf die Anlage und Ausbildung der Ähre und die Ausbildung der Kolbenform beim Göttinger begrannten Squarehead-Winterweizen.* Die vorliegenden Gefäßverss. mit variierender Düngung u. Wasserzufuhr, bei denen die Wrkg. dieser Faktoren auf den Bau des Halmes u. auf Gewicht, Spindellänge, Besatz, Ährchenabstand, taube und fruchtbare Ährchen u. Form der Ähre studiert wurden, haben erkennen lassen, daß es lediglich der *Stickstoff* ist, der die Ausbildung der Kolbenform bedingt, und daß diese Form um so stärker ausgeprägt wird, je mehr N der Pflanze im Nährstoffverhältnis zur Verfügung steht. Höhere Bodenfeuchtigkeit verschlechterte die Ausbildung der Kolbenform. Sonstige Ergebnisse s. Original. (Journ. f. Landw. **56**. 153—71. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch von Rüben, Roggen und Gerste auf einem Lehmboden im Jahre 1907.* Wie bei früheren Verss. (vgl. Journ. f. Landw. **52**. 355 u. **53**. 239. 260 u. 264; C. **1905**. II. 115 u. 693) wurde die von den Pflanzen während der Vegetationszeit verdunstete und verbrauchte Wassermenge ermittelt. Für 1 g Trockensubstanz der Gesamternte waren bei Gerste 504,5 g, bei Roggen 307 g, bei den Rüben 461,8 g erforderlich. Zur Erzeugung von 1 g Korntrockensubstanz wurden bei Gerste 1225,7, bei Roggen 854,2 g *Wasser* verdunstet u. verbraucht. (Journ. f. Landw. **56**. 195—98. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.) MACH.

v. Seelhorst, *Über den Wasserverbrauch von Lupinen im Herbst 1906 und von Kartoffeln, Sommergerste und Roggen im Sommer 1907 auf einem Sandboden.* (Vgl. vorst. Ref.) 12 der vom Vf. benutzten großen Vegetationskästen wurden am 2/8. mit Lupinen besät, 8 davon am 8/10. abgeerntet, 4 erst am 7/12. Bei den ersteren betrug der gesamte Verbrauch an W. pro 1 g Trockensubstanz 402,9 g, bei letzteren 424,1 g. Für den in der Zwischenzeit erfolgten Zuwachs berechnete sich dieser Verbrauch auf 432,9 g. Der absolute Verbrauch an W. ging mit der Höhe der Ernte ungefähr parallel, der relative war um so höher, je geringer die Ernte war. Die Lupinenkästen, bei denen die frühe Ernte sofort, die späte am 30/3. untergebracht wurde, wurden zum Anbau von Kartoffeln, Gerste und Roggen verwendet. Bei den Kartoffeln, bei denen die Kästen mit früher und später Gründüngung nur geringe Unterschiede im absoluten Wasserverbrauch zeigten, schwankte der wiederum durch die Höhe der Ernte bedingte relative Verbrauch sehr bedeutend (491,1—829,0 g auf 1 g Erntetrockensubstanz). Die Kästen mit später Gründüngung lieferten eine viel höhere Ernte. Bei Sommergerste (2 Kästen mit später Gründüngung) wurden im ganzen verbraucht für 1 g Trockensubstanz 563,0, bezw. 583,7 g W. Bei Roggen (4 Kästen mit früher Gründüngung) stand der relative Wasserverbrauch ebenfalls im umgekehrten Verhältnis zur Erntemenge und schwankte zwischen 763,4—1093,0 g für 1 g Trockenmasse. (Journ. f. Landw. **56**. 199—207. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) MACH.

Digitized by Google

v. Seelhorst, *Über die Wasserabgabe von längere oder kürzere Zeit gelagerter Erde.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei 2 mit Lehmboden frisch beschickten, von Mai 1906 bis Herbst 1907 brachliegenden Kästen wurde die Wasserabgabe mit der eines seit 1902 brachliegenden, denselben Boden enthaltenden Kastens verglichen. Die ermittelten Zahlen zeigen auf das deutlichste die sehr viel größere Durchlässigkeit der neu aufgefüllten Erde, womit auch die geringere Verdunstung im Einklang steht. (Journ. f. Landw. **56**. 208—9. 23/6. Göttingen. Landw. Versuchsfeld der Univ.) MACH.

A. Stutzer, *Düngungsversuche mit Stickstoffkalk für Kartoffeln.* Bei vergleichenden Parzellenverss. mit *Chilesalpeter*, *Stickstoffkalk* und *schwefelsaurem Ammoniak* blieb der Chilesalpeter wahrscheinlich infolge der sehr regnerischen Witterung in seiner Wrkg. sehr im Rückstand. Bezüglich der Menge der erzeugten Knollentrockensubstanz war die mittlere Gabe an Stickstoffkalk den anderen N-Düngern bedeutend überlegen, während der Gehalt der Knollentrockensubstanz an Stärke nach Chilesalpeter wesentlich höher war. Für die ebenfalls sehr geringe Wrkg. des schwefelsauren Ammoniaks ist eine Erklärung nicht zu geben; vermutlich ist das anhaltende Regenwetter von Einfluß gewesen. (Journ. f. Landw. **56**. 141—44. 23/6. Königsberg i. P. Landw. Inst.) MACH.

Max Müller, *Richtigstellung der von O. Kellner gemachten kritischen Bemerkungen.* (Vgl. Journ. f. Landw. **56**. 49; C. **1908**. I. 1318.) Vf. weist die Einwände KELLNERS gegen Vfs. Arbeit über die *Nährwirkung der im Heu enthaltenen nichteiweißartigen Stickstoffverbb.* als ungerechtfertigt zurück. Zwischenperioden würden die Ermittlung der Wrkg. steigender N-Mengen auf den Ansatz verhindert haben. Der Gehalt des verwendeten Heuextrakts an Nitrat-N betrug nur 0,03%. Die von KELLNER bemängelte Analyse des benutzten Blutalbumins wurde von anderer Seite bestätigt. (Journ. f. Landw. **56**. 193—94. 23/6.) MACH.

Franz Schmidt, *Vorkommen von Ricinus in Erdnußpreßrückständen und die vermeintliche Giftwirkung mit Ricinus behafteten Erdnußkuchenmehles.* (Vortrag auf der Versammlung des Vereins deutscher Großhändler in Dünger- und Kraftfuttermitteln zu Eisenach am 30/6. 1908). Bezugnehmend auf frühere Mitteilungen (Ztschr. f. öffentl. Ch. **12**. 242 und Chem.-Ztg. **30**. 882; C. **1906**. II. 550 und 1283) wird ausgeführt, daß die Ursache geringer Verunreinigungen von Kraftfuttermitteln mit Ricinus auf dem Transporte der Erdnüsse und Ricinusbohnen vom Gewinnungsorte zur Mühle und in dieser selbst wird gesucht werden müssen, und daß solche Vorkommnisse nicht ohne weiteres ausgeschaltet werden können. Deshalb wird für Duldung von Spuren von Ricinus communis, sowie von Jatropha curcas, in Kraftfuttermitteln eingetreten; indes ist auch die geringste Verunreinigung damit in der Untersuchungsbescheinigung namhaft zu machen.

Was die Giftwrkg. von mit Ricinus behafteten Erdnußpreßrückständen angeht, so ist bekannt, daß das Ricin in der Hitze seine giftigen Eigenschaften verliert. Da nun Erdnußkuchen und somit die daraus gewonnenen Mehle einem Pressendrucke von meist mehr als 300 Atmosphären bei 80—85° ausgesetzt gewesen sind, so dürften hiermit die Bedingungen für eine beginnende Zers. des Ricins und eine Abschwächung seiner Giftwirkung, im Falle Ricinusbohnen zwischen Erdnüsse gelangen konnten, gegeben sein. Meist aber macht die Ricinusbohne, ehe sie in die Erdnußkuchen gelangt, den gleichen Preßprozeß wie die Erdnuß durch, ist also dem Entgiftungsvorgang zweimal ausgesetzt. Infolgedessen sind von der Verfütterung von mit Spuren von Ricinus behafteten Erdnußkuchenmehlen Gefahren für das Vieh nicht zu befürchten. Vf. behauptet, daß solche „Gift-

Digitized by Google

wirkungen", wo sie eingetreten sind, noch in keinem Falle einwandfrei auf Spuren von Ricinus zurückgeführt werden konnten; er findet die Ursachen hierfür darin, daß die Kraftfuttermittel nicht mehr als „Beifutter", sondern als „Futtermittel" selbst behandelt werden, daß die Kenntnis ihrer Eigenart noch nicht verbreitet genug ist, und daß häufig plötzliche Wechsel bei der Verfütterung der mit ihrer Hilfe zusammengesetzten Futterrationen stattgefunden haben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 245—55. 15/7. [30/6.*].) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

I. **Andrejew**, *Über die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle.* Vf. hatte eine Reihe von Messungen der Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystalle der *Citronensäure* und des *Natriumchlorats* in W. und der Krystalle des *2-Chlor-1,3-dinitrobenzols* in Ä. ausgeführt, aus denen er folgende allgemeine Schlüsse zieht: Sowohl die Auflösungs-, wie auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle läßt sich durch dieselbe Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot (C - C_0)$$

ausdrücken, in welcher $\frac{dx}{dt}$ die in der Zeiteinheit aufgelöste, resp. auskrystallisierte Substanzmenge, F die Größe der Krystalloberfläche, C die Konzentration der übersättigten, resp. untersättigten Lsg., C_0 die Konzentration der gesättigten Lsg. und K eine Konstante bedeuten. Von diesen Größen ist C_0 für verschiedene Krystalloberflächen verschieden, dagegen K nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lsg. abhängig.

Infolge der verschiedenen Löslichkeit der verschiedenen Krystalloberflächen sind auch ihre Wachstumsgeschwindigkeiten verschieden, aber das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Krystalloberflächen ändert sich mit der relativen Konzentration der Lsg. Nämlich in stark übersättigten Lsgg. wachsen zwei verschiedene Krystalloberflächen fast mit derselben Geschwindigkeit; in beinahe gesättigten Lsgg. sind ihre Wachstumsgeschwindigkeiten voneinander verschieden, und in schwach untersättigten Lsgg. tritt sogar ein Moment ein, in welchem die eine Oberfläche fortfährt weiter zu wachsen, wogegen die andere sich auflösen beginnt. Die verschiedene Löslichkeit eines Krystalles nach verschiedenen Richtungen ist die Ursache des Auftretens der sogenannten Ätzfiguren, deren Flächen zu den weniger l. gehören. Deshalb stellt sich auch die Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Krystalloberflächen erst nach dem Verschwinden ihrer Ätzfiguren ein. Während der Auflösung eines Krystalles bedeckt er sich im allgemeinen mit weniger l. Oberflächen, dagegen während des Wachsens mit den schneller wachsenden ll. Oberflächen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 397—444. 30/6. Karlsruhe. Polytechn. Leipzig. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Basil Prescott, *Ilvait von Shasta Co., Californien.* Ilvait findet sich teils massiv, teils in einzelnen Krystallen (alsdann mit Quarz u. Hedenbergit vergesellschaftet) in Kalkstein am und nahe am Kontakt gegen Diorit am Potterfluß. Besonders charakteristisch ist der halbmetallische Glanz u. der grünlichbraune Strich. Moss fand folgende Zus. an bei 95° getrocknetem Material:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3	H_2O	Summe
28,09	0,32	20,80	29,93	3,24	15,89	0,18	0,13	1,62	100,20.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 14—16. Juli. Stanford University.) ETZOLD.

Digitized by Google

Reginald A. Daly, *Die Mechanik der glutigen Intrusion.* Vf. hält im allgemeinen die früher entwickelten Ansichten (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **16.** 107; **20.** 185; C. **1903.** II. 1205; **1905.** II. 508) fest u. entwickelt auf physikalisch-chemischem Wege (s. das Original) folgende Sätze: 1. Die Ausdehnung durch die Wärme übt auf das *feste Gestein* eine außerordentlich zerrüttende Wrkg. aus. — 2. Unter den gewöhnlichen plutonischen Bedingungen muß das zerrüttete Dachgestein (Xenolith) in geschmolzenen Granit, Syenit, Diorit und sauren Gabbro einsinken. — 3. Der eingesunkene Xenolith muß in den Tiefen des plutonischen Magmas schmelzen oder gel. werden und zur Entstehung eines syntektischen Magmas Veranlassung geben. — 4. War das primäre Magma basisch, so wird das entstandene syntektische im allgemeinen in ihm wegen geringerer D. emporsteigen und sich oben in der Magmakammer ansammeln. Die Einw. des Magmas auf das Dachgestein vergleicht Vf. mit dem Firstenbau der Bergleute (stoping). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26.** 17—50. Juli. Massachusetts Institute. Boston.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Ein chemischer Unterschied zwischen den Orthoklasen und Mikroklinen.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **146.** 1330—32. — C. **1908.** II. 346.) ETZOLD.

M. Rakusin, *Über die optische Untersuchung der Ramaninschen Naphtha.* Der Vf. gibt zunächst eine historische Übersicht der Unterss. über die optische Aktivität der Naphtha, angefangen von BIOT, und geht auf die Resultate der vorliegenden Arbeit ein. Alle 14 Proben der RAMANINschen Naphtha gehören der Kategorie der „optisch halbdurchlässigen" Erdöle an, für welche die Verkohlungskonstante mehr als 1% in Benzollsg. beträgt (ungefähr 1½—3%). Dem Äußern nach nähern sich diese Erdöle den amerikanischen, nur haben sie eine größere D. — Die Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften bestätigte aufs neue den Satz, daß die DD. mit der Tiefe der Lagerungsstätten wachsen, und daß die Verkohlungskonstanten mit ihr abnehmen. Dieser Satz läßt sich leicht durch die bereits wiederholt vom Vf. ausgesprochene Hypothese erklären, daß die Erdöle eines Rayons Filterfraktionen einer in großer Tiefe befindlichen ursprünglichen Naphtha sind. Die Hypothese wird durch einen Vers. des Vf. gestützt: nach einmaliger Filtration einer Naphtha durch eine CHAMBERLAINsche Kerze nahm die optische Durchlässigkeit zu (von 1⁷/₈% auf 2½%).

Die Unters. der Destillate (bei 10 mm destilliert) erwies, daß eine rechtsdrehende von racemisierten Prodd. freie Naphtha vorliegt. Zu CCl_3COOH verhalten sich die Destillate in gewöhnlicher Weise. — Der Destillationsrückstand ist eine glänzende, schwarze, teerartige M. mit geringer Verkohlung (¼%). — Von der Verwendung der Spektralanalyse auf die Unters. der Naphthaprodd. verspricht sich der Vf. wertvolle Resultate. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40.** 260—76. 6/6. Moskau. Chem.-bakter. Inst. von WERMEL.) LUTZ.

F. Garrigou, *Photographische Demonstration der Radioaktivität der Quellen von d'Ax (Ariège).* Photographische Films wurden in einen Aluminiumzylinder von 1 mm Wandstärke gebracht und dieser in das fließende W. der Quellen getaucht. Je nach der eintretenden Schwärzung konnte festgestellt werden, ob die Quellen durchdringende Strahlen aussenden. Die Verss. mit den Quellen von d'Ax (Ariège) fielen teils positiv, teils negativ aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146.** 1352—53. [22/6.*].) SACKUR.

Analytische Chemie.

Sliwka, *Über Dampfmesser.* Beschreibung der Konstruktion und Wirkungs-

Digitized by Google

weise eines App. zur Feststellung der an verschiedenen Betriebsstellen verbrauchten Dampfmenge. (Chem. Ind. **31**. 448—50. 15/7.) RÜHLE.

H. Strache, *Über einige mit dem Autolysator erhaltene Versuchsresultate.* Nach kurzer Beschreibung des Apparates teilt Vf. eine Reihe von Resultate mit; die in der Praxis erhalten wurden. Es finden sich Diagramme von *Kesselfeuerungen*, aus denen ersichtlich ist, daß durch jedesmaliges Nachlegen von Kohlen auf den Rost der *Kohlensäuregehalt* emporschnellt, und daß durch Beobachtung mit dem Autolysator der CO_2-Gehalt hochgehalten werden kann. Ferner finden sich Diagramme der Abgase der Generatorfeuerung und von Wassergasanlagen, für welche letztere speziell der App. von großer Wichtigkeit ist. Auch über den Dampfschlußmelder, einen App., der bei der Wassergaserzeugung dem Arbeiter durch ein Glockensignal zu erkennen gibt, wann die Dampfzers. eine ungenügende ist, finden sich interessante Angaben. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **11**. 190—94. 15/7. Wien. Vortrag gehalten am 14/3. 1908 in der Plenarvers. des Vereines österreich. Chemiker.) BRAHM.

Charles A. Keane und **Harry Burrows**, *Der Autolysator. Ein Apparat zur automatischen Bestimmung von Kohlendioxyd.* Vff. beschreiben kurz den Autolysator u. teilen einige Resultate mit, die sie bei Analyse der Feuergase in den Anlagen der City of London Electric Lighting Comp. erhalten haben. Im übrigen decken sich die Angaben mit den Beobachtungen STRACHES (vgl. vorsteh. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 608—12. 30/6. London.) BRAHM.

Josef Zehenter, *Über neuere Methoden der organischen Elementaranalyse mit besonderer Berücksichtigung des Dennstedtschen Verfahrens.* Der Vf. bespricht neuere Methoden, sowie in den letzten 10 Jahren veröffentlichte Abänderungen älterer Verff. der quantitativen Analyse organischer Verbb., was die Best. von C, H, N, S, Cl, Br u. J anbetrifft. Über die DENNSTEDTsche vereinfachte Analyse gelangt der Vf. auf Grund eigener Erfahrungen und in der Literatur vorhandener Angaben zu folgendem Urteil: Vorteile sind: 1. Ersparnis an Gas; 2. Ersparnis an Glasröhren; 3. Vermeidung des teuren Verbrennungsofens, zusammengenommen also Billigkeit des Verf.; 4. kurze Zeitdauer beim Schnellverf.; 5. die Möglichkeit der gleichzeitigen Best. von S oder Halogenen in einer und derselben Substanzmenge, womit ebenfalls Ersparnis an zu analysierendem Körper, an Reagenzien u. Zeit verbunden ist. Nachteile, die sich jedoch durch entsprechende Übung vermindern oder ganz aufheben werden, sind: 1. es ist größere Geschicklichkeit u. Aufmerksamkeit als beim LIEBIGschen Verf. erforderlich, was besonders für die richtige Abstimmung zwischen der Menge der zu verbrennenden Substanz u. der des zuzuführenden O gilt. 2. Die einzelnen Substanzen benötigen je nach ihrer Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit verschiedene Behandlung, welche sich durch eine Vorprobe nicht immer mit Sicherheit feststellen läßt. 3. Infolge der Anwendung von verhältnismäßig geringen Substanzmengen muß, besonders dann, wenn es sich um die gleichzeitige Best. von S oder Halogen handelt, auf ein außerordentlich genaues Arbeiten geachtet werden. Bei größeren Substanzmengen wird die Verbrennung zu sehr in die Länge gezogen, u. die Absorptionsmittel können leichter versagen. Trotz dieser Nachteile lassen sich wohl die meisten organischen Körper nach einer der Modifikationen des DENNSTEDTschen Verf. analysieren. Es wird sich besonders dann gut eignen, wenn man eine größere Anzahl von Substanzen von ähnlichem Verhalten beim Erhitzen zu untersuchen hat, wobei man auch die Schnelligkeit steigern kann. Die Methode hat sich auch in der technischen Analyse bewährt u. leistet bei der Demonstration einer Verbrennung im Unterrichte gute Dienste, wobei sie als Beispiel für die heute

Digitized by Google

so wichtigen Kontaktwrkgg. angeführt werden kann. (Separatdruck aus dem Programm der Oberrealschule Innsbruck **1908**. 46 Seiten. Sep. v. Vf.) BLOCH.

J. Pfeifer, *Beiträge zur technischen Gasanalyse.* Vf. beschreibt einen abgeänderten *Orsatapparat,* bei welchem der schädliche Raum der Capillarröhren dadurch vermieden wird, daß die zu den Absorptionspipetten führenden Hähne nach dem Vorschlage von SCHMITZ nicht an den Abzweigungen, sondern am Verbindungsrohre selbst angebracht sind, sie besitzen daher eine ⊤-förmige Bohrung. Es ist so möglich, die im Meßrohre befindliche Sperrfl. (mit H_2SO_4 angesäuertes u. durch Methylorange rotgefärbtes W.) durch die Hahnbohrung bis zur Verbindungscapillare zu heben. Das Verbindungsrohr ist mit einem mit Sperrfl. gefüllten Hahntrichter versehen, und vor jeder Ablesung wird durch Senken der Niveauflasche der ganze Capillarinhalt mit Sperrfl. gefüllt. Zur Absorption gelangen nur die CO_2 und der O und die schweren KW-stoffe, CO wird mit H und CH_4 gemeinsam in der Explosionspipette verbrannt, die auch durch eine Verbrennungspipette ersetzt werden kann. Um in Auspuffgasen das Unverbrannte durch Verbrennen in der Explosionspipette bestimmen zu können, ist eine mit Zn gefüllte Pipette zur Entw. von H angebracht. Vf. gibt noch eine genaue Ausführungsvorschrift einer Analyse mit seinem App. und die Berechnung der Bestandteile dazu. In weniger als 5 Stunden wurden 16 vollständige Gasanalysen mit einem einzigen App. ausgeführt, darunter 8 Kraft- und 8 Auspuffgasanalysen, deren Ergebnisse tabellarisch angeführt sind. (Ztschr. d. Bayer. Revisionsver. **1907**. Nr. 23 u. 24; Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 523—27. 13/6. Budapest.) HEIDUSCHKA.

A. Tian, *Praktisches und sicheres Mittel, um Soda- und Oxalsäurelösungen miteinander vergleichen zu können.* Vf. benutzt dazu die Eigenschaft der Oxalsäure sich mit einem l. mineralsaurem Ca-Salz zu Oxalat und freier Säure umzusetzen. Er führt die Titration bei gewöhnlicher Temp. wie folgt aus: Zu einer bekannten Menge Oxalsäurelsg. wird ein Überschuß von neutralem $CaCl_2$ gegeben, Helianthin bis zur Rosafärbung zugesetzt und dann mit der Sodalsg. titriert. Die bei dieser Titration gefundenen Resultate sind vollständig befriedigend, der Oxalatniederschlag stört nicht. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 208. 31/5. Marseille) HEIDUSCHKA.

E. von Lorenz, *Ein Wort zugunsten meiner Methode der Phosphorsäurebestimmung.* Vf. bespricht die Vorteile, die sein Verf. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 183; C. **1901**. I. 644; vgl. auch Chem.-Ztg. **27**. 495; C. **1903**. II. 146) im Vergleich zu den bisher üblichen Verff. bietet, und empfiehlt die Annahme seines Verf. zum Verbandsverf. der landwirtschaftlichen Versuchsstationen. (Chem.-Ztg. **32**. 707—709. 25/7. Mariabrunn bei Wien.) RÜHLE.

C. H. Nieuwland, *Über den Nachweis von Arsenspuren in verschiedenen Artikeln und über die Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode.* Um die Empfindlichkeit der kürzlich von SJOLLEMA (Chemisch Weekblad **5**. 11; C. **1908**. I. 762) angegebenen mikrochemischen Methode zum Nachweis von As zu prüfen, wurden Milch, Harn, Weizenmehl, Rinderfett, Baumwolle, Bier, Tapetenpapier, Knochen, Knochenmark und Gelée mit wechselnden Mengen As_2O_3 versetzt und alsdann mittels der angegebenen Methode auf As geprüft. Es zeigte sich, daß die charakteristischen, mikrochemisch nachweisbaren As-Krystalle nur dann auftreten, wenn in der für den Nachweis dienenden Aschenlsg. mindestens 0,05 mg As_2O_3 enthalten sind. (Chemisch Weekblad **5**. 558—61. 25/7. Utrecht.) HENLE.

F. H. Heath, *Die jodometrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Gegen-*

Digitized by Google

wart von Kupfer. Zu der Kupfer und auch Arsen und Antimon in der höheren Oxydationsstufe enthaltenden Lsg. fügt man 1—2 g Citronensäure. Man setzt dann 3 g Jodkalium bei 0,3 g Cu : 50 ccm oder 5 g zu 100 ccm hinzu und titriert das J mit $Na_2S_2O_3$. Dann filtriert man das Kupferjodür durch ein Asbestfilter ab. Dem Filtrat gibt man 1 ccm fl. Br bei und kocht in einem Erlenmeyerkolben, den man zur Verhinderung des Spritzens lose verschließt. Wenn nach kurzem Kochen die Lsg. nicht klar wird, läßt man abkühlen, fügt mehr Br hinzu und kocht wieder. Wenn die Lsg. klar geworden ist, konz. man sie durch Abdampfen, um den Br-Überschuß zu verjagen. Darauf verd. man wieder auf 100 ccm, fügt 2 g KJ hinzu und verkocht auf 50 ccm, kühlt ab und setzt vorsichtig H_2SO_4 bis zur Entfärbung des J hinzu, wobei man Stärke als Indicator verwendet. Dann neutralisiert man mit Natriumbicarbonat und titriert Arsen oder Antimon mit Normaljodlsg. in gewöhnlicher Weise. Wenn man die Summen von Arsen und Antimon zugleich bestimmt, dann fallen die Werte für Kupfer ein wenig zu hoch aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 87—93; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 513—19. Juni. Kent Chemic. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Fritz Ephraim, *Über eine neue Reaktion der Thallosalze.* Stellt man eine Lsg. von SbO_3 in verd. Salzsäure her, und verd. man die Lsg. mit W. so weit, daß ein Zusatz von W. noch keinen Nd. von Oxychlorid gibt, setzt man dann KJ hinzu, das sich unter Auftreten gelber Farbe löst, so erhält man mit der sauren oder neutralen Lsg. jedes Thallosalzes einen voluminösen orange- bis zinnoberroten Körper, der aus roten mkr. Krystallen besteht. Der Nd. tritt noch bei Verdünnungen von 1:20000 auf. Die Zus. der Verb. ist $3TlJ \cdot 2SbJ_3$. Zur quantitativen Best. ist die Verb. nicht verwertbar, weil sie durch W. auch in Ggw. von KJ oder HJ Zers. erleidet. Verd. Salzsäure wirkt noch stärker zers. Die Methoden der Analyse dieser Verb. sind im Original beschrieben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 353—55. 13/6. [18/4.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Rasche Bestimmung des Nickels in Gegenwart aller Elemente der Gruppen 4, 5 und 6, insbesondere von Kobalt, Eisen, Zink, Mangan, Aluminium, Chrom, Uran, Magnesium und alkalischen Erdmetallen.* (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 215—17. 15/6. — C. **1908**. II. 99.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Einfache und rasche Bestimmung des Nickels in Gegenwart von Kobalt in unbestimmtem Verhältnis.* (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 217—18. 15/6.; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 777—78. 5/7. — C. **1908**. II. 98.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Nickel-Ammoniummolybdat; Antwort an die Herren Großmann und Schück.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 775. 5/7. — C. **1908**. II. 99.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Ammoniummolybdat als Reagens auf Nickel.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 775—76. 5/7. — C. **1907**. II. 1356.) HENLE.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Gesonderte Bestimmung des Kobalts und Nickels in einer Lösung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 776—77. 5/7. — C. **1908**. II. 99.) HENLE.

W. Elborne und **C. M. Warren**, *Mitteilung über die quantitative Bestimmung von Blei in Legierungen.* Vff. benutzten die Unlöslichkeit von Bleichlorid in absol. A. bei der Ausarbeitung des neuen Verf. Zur Ausführung werden 1 g feingeraspelte Legierung in einen Kolben mit 50 ccm konz. HCl übergossen, und ca. 24 Stdn. ein

Digitized by Google

schwacher Cl-Strom in der Kälte hindurchgeleitet. Unter öfterem Umschütteln löst sich das Metall. Sollte in der Kälte eine Lsg. nicht zu erzielen sein, so wird zum Sieden erhitzt. Die Fl. wird in eine gewogene Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird mit absol. A. unter Umrühren mit einem Glasstab der Rückstand aufgenommen u. durch ein gewogenes Filter gegossen. Diese Operation wird 3—4 mal wiederholt. Der Filterrückstand und die Porzellanschale werden 3 Stdn. bei 100° im Wasserbadtrockenschrank getrocknet u. als Bleichlorid gewogen. (Chem. News **98**. 1. 3/7.)

BRAHM.

H. Bollenbach, *Über die Bestimmung der Tonsubstanz, ein Beitrag zur rationellen Analyse der Tone.* Das Verf. von BERDEL (Sprechsaal **1902**), das Vf. kurz angibt, erfordert, wie die ähnlichen anderen Verff., mehrere Tage. Vf. hat deshalb ein neues Verf. ausgearbeitet, das an einem Tage auszuführen ist, und dessen Ergebnisse mit denen des BERDELschen Verf. gut übereinstimmen. Es wird 1 g Ton wie üblich mit konz. H_2SO_4 (10—15 ccm), der 1—3 ccm konz. HNO_3 zur Zerstörung der organischen Substanz zugefügt werden, aufgeschlossen und im aufgeschlossenen Anteil Tonerde (+ Eisenoxyd) bestimmt; die Menge der Tonsubstanz, für welche die Formel $2SiO_2$, Al_2O_3, $2H_2O$ bis jetzt zugrunde gelegt wird, erfährt man dann durch Multiplikation mit 2,5342. Die Best. des durch H_2SO_4 nicht aufschließbaren Anteiles des Tones (die feldspatartigen Gesteinstrümmer) geschieht nach dem von LAWRENTH u. SMITH ausgearbeiteten Verf. zur Best. von Alkalien in Silicaten. Es werden die Rückstände (von 1 g Substanz) mit 6—7 g $CaCO_3$ und 1 g NH_4Cl verrieben und in einem großen Platintiegel von oben nach unten zu mit kleiner Flamme erhitzt, bis nach etwa $^1/_4$ Stunde der Geruch nach NH_3 verschwunden ist; dann wird noch 40—50 Minuten stark erhitzt, die zusammengesinterte erkaltete M. mit W. unter allmählichem Erwärmen digeriert bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Im Filtrate hiervon sind die Alkalien wie üblich zu bestimmen. Die Alkalien werden als Chloride gewogen; Trennung des K vom Na ist für die Zwecke der rationellen Analyse nicht nötig. 2 Moleküle KCl entsprechen 1 Mol. Feldspat. Der Aufschluß wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2KAlSi_3O_8 + 6CaCO_3 + 2NH_4Cl = 6CaSiO_3 + Al_2O_3 + 6CO_2 + 2KCl + 2NH_3 + H_2O.$$

(Chem. Ind. **31**. 445—48. 15/7. Bunzlau i. Schl. Lab. d. Kgl. Keramischen Fachschule.)

RÜHLE.

Harold G. Colman, *Handelsanalyse von Ferrocyaniden.* Mit Rücksicht auf die neuerdings vielfache Herst. und Verwendung der verschiedenen Ferrocyanide ist auch ihre Analyse von Wichtigkeit; Vf. gibt deshalb eine Zusammenstellung der von ihm hierfür erprobten Methoden. Zur *Vorbereitung für die Analyse* werden 30—40 g des Rohprod. vor Überführung in Ferrocyanide mit einem Überschuß von Natronlauge u. etwa 100 ccm W. im Mörser unter Zugabe von einigen Krystallen Eisensulfat verrieben und, wenn die vollständige Umsetzung erfolgt ist, in einen Literkolben filtriert. Die *Titration mit Metallsalzen* zur direkten *Best. der Ferrocyanide* erfolgt in schwefelsaurer Lsg., bis eine Probe mit Ferrisalz keine Blaufärbung mehr gibt, nach der Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2CuSO_4 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Zur Verwendung kommen Kupfersulfatlsg. (10 g im Liter) und Zinksulfatlsg. (11,51 g im Liter), deren Wirkungswerte gegen reine Salze, am besten Ferrocyankalium, einzustellen sind. Ferner sind die zu titrierenden Lsgg. in Kaliumsalzlsgg. überzuführen; am einfachsten geschieht dies durch Zugabe von jedesmal 50 ccm konz. K_2SO_4-Lsg. — Die *Best. des Eisens* erfolgt nach Zerstörung der Ferrocyanide,

Digitized by Google

am besten nach DITTRICH u. HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1929; C. **1903**. II. 220) durch Kochen mit Persulfat in saurer Lsg., Fällung der Eisens mit Ammonium und Lösen des veraschten Nd. durch Titration mit Permanganat oder Bichromat. Das gefundene Eisen wird auf Ferrocyankalium umgerechnet; doch fallen dabei die Resultate etwas zu hoch aus, da neben den Ferrocyaniden ursprünglich auch einfache Eisensalze vorhanden waren. — Die *Best. der Cyanwasserstoffsäure* erfolgt nach Überführung in Quecksilbercyanid durch Kochen mit Quecksilberoxyd, Dest. u. Titration der HCN. Ein Teil der Lsg., welche etwa 0,3—0,5 g $K_4Fe(CyN)_6$ enthält, wird nach Verdünnen mit W. in einer Flasche mit 10 ccm n. NaOH zum Kochen erhitzt, hierzu werden 15 ccm 3-n. $MgCl_2$ gefügt, 5 Min. weiter gekocht u. nun 100 ccm $^1/_{10}$-n. $HgCl_2$ zugegeben. Nach nochmaligem 10 Min. langen Kochen werden 30 ccm 4-n. H_2SO_4 zugefügt und die frei gemachte HCN in 25 ccm n. NaOH abdestilliert (25—30 Min.). Das Destillat wird auf 400 ccm verd. und nach Zugabe eines KJ-Krystalls mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ titriert, jeder ccm ist = 0,0054 g HCN.

Von *anderen Cyanverbindungen* ist im Rohmaterial besonders Carbonylferrocyanid als Na-Salz, $Na_2FeCO(CN)_5$, gewöhnlich 2—5%, manchmal bis 20% vorhanden, welches die vorhergehenden Bestst. stört; es muß deshalb erst entfernt werden. Dies geschieht durch Zusatz der 4—5-fachen Menge Methylalkohol zu der alkal. oder neutralen Lsg.; in diesen sind die Ferrocyanide unl., während das Carbonylferrocyanid darin gel. bleibt. Beträgt der Gehalt an letzterem mehr als 20%, wie z. B. in den Mutterlaugen, so empfiehlt sich mehr die Fällung der Ferrocyanide mit Bleiacetat. Analysen mit und ohne Entfernung des Carbonylferrocyanids zeigen erhebliche Abweichungen. (The Analyst **33**. 261—72. Juli. [6/5.*].)
DITTRICH.

Henry Edgar Watt, *Die Bestimmung des Orcins in Orchella Flechten.* Zur Best. des färbenden Bestandteiles in Roccella tinctoria, welcher sich aus dem Orcin bildet, empfiehlt Vf. nachstehende Methode. Das Orcin kommt in den Flechten entweder frei oder gebunden als Erythrin (zweifach orsellinsaurer Erythrit $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2H_2O$) vor. 2 g Flechtenpulver werden in einem Mörser mit 2 g Na_2CO_3 vermischt und mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. Unter öfterem Umschütteln läßt man 20 Minuten digerieren, filtriert 50 ccm (= 1 g Flechte ab, setzt Natriumhypochloridlsg. u. $^1/_{10}$-n. arsenige Säurelsg. im Überschuß zu. Die Natriumhypochloridlösung wird immer frisch bereitet u. gegen reines Orcin eingestellt. Mit Natriumhypochloridlsg. wird zurücktitriert und der Endpunkt der Rk. durch Tüpfeln auf eine Porzellanplatte unter Benutzung einer Jodstärkelösung als Indicator festgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 612. 30/6.)
BRAHM.

Br. Pawlewski, *Charakteristische Reaktion der Anthranilsäure. Anthranilsäure* gibt mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* ein charakteristisches, hochrotes *Additionsprod.*, $C_6H_4(NH_2)\cdot CO_2H, C_6H_4[N(CH_3)_2]\cdot CHO$. Es wird erhalten, wenn man die beiden Komponenten in Ggw. von W., A. oder Bzl. aufeinander einwirken läßt. Aus Bzl. krystallisiert es in zinnoberroten Nadeln vom F. 180—182°; zerfällt teilweise beim Umkrystallisieren aus W. oder A., wird durch NH_3, KOH oder Soda dissoziiert; liefert mit Acetanhydrid die N-Acetylanthranilsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2353—54. 11/7. [24/6.].)
SCHMIDT.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **J. F. Briggs**, *Die Chloraminreaktion der Proteine und ihre technischen Anwendungen.* Analog den einfachen Aminen reagieren Proteine mit Chlor und Hypochloriten unter B. von *Chloraminderivaten*, und zwar in konstanten, quantitativen Verhältnissen ohne Abbau des Moleküls. Die Rk. eignet sich zu quantitativen Bestst. — Die Vff. gehen zunächst näher auf die B. u. Rolle

Digitized by Google

von Chloraminen bei der *Bleichung des Flachses* ein. Die Ggw. von Chloraminen in Geweben etc. macht sich durch die Nachweisbarkeit von sog. „aktivem Chlor" geltend. Mit Hypochlorit gebleichte Flachswaren können auch nach sorgfältigem Waschen nicht als sicher frei von aktivem Chlor angesehen werden. Die Fixierung von aktivem Chlor ist im allgemeinen dem N-Gehalt des Prod. direkt proportional und wahrscheinlich abhängig von der Zahl der Aminogruppen der Proteinbestandteile. Demgemäß vermindert sich der Chloramingehalt der Flachsfaser mit dem Durchlaufen der verschiedenen Bleichstadien und kann umgekehrt zur Best. der Reinheit gebleichter Waren und zum Vergleich derselben dienen. Man digeriert mit $^1/_{10}$-n. Na-Arsenit und titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zurück. — Alte Flachsbleichlaugen enthalten durch Abbau entstandene, relativ beständige Chloraminverbb., die sich allmählich anreichern, gelöst, und diese fixieren sich auf eingebrachten Stoffen nach Art der kolloidalen oxydischen Beizen. Reine Baumwollcellulose gibt infolgedessen nach dem Passieren derartiger Laugen die Rk. auf aktives Cl. — Bei der Unters. alter Bleichlaugen zerstört man die unterchlorige S. durch NO_2, entfernt das überschüssige NO_2 nach dem Ansäuern mit $KMnO_4$, fügt ein Jodid hinzu, aus dem die durch NO_2 nicht angreifbaren Chloramine J frei machen, und titriert mit Thiosulfat.

Anwendung für histologische Untersuchungen. Behandelt man Flachs mit 15%ig. NaOH, wäscht, chloriert und taucht in Jodlsg., so lassen sich u. Mk. die nicht gefärbten Cellulosefasern von den gefärbten, noch anhängenden Pektinstoffen scharf unterscheiden. — Durch die Fixierung von abgebauten Chloraminstoffen in den Bleichflüssigkeiten ist die Erzielung reiner Flachscellulose sehr erschwert. Möglicherweise hängt es mit dieser Fixierung auf Cellulose zusammen, daß die Vff. das „*Celluloseperoxyd*" (Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 570; C. **1907**. I. 1537) nur in Baumwollwaren nachweisen konnten, die mit vorher für Flachs benutzten Bleichlaugen behandelt worden waren, während sie es aus reiner Baumwolle mit Hypochloritlsg. nicht erhalten konnten.

Quantitative Beobachtungen über Protein-Chloraminoreaktionen. *Gelatine* erleidet durch Chlor eine Art Gerbung. Es entsteht an der Oberfläche eine unl., relativ beständige Verb., die als semipermeable Wand die Gelatine vor weiterem Angriff schützt. Um Gelatine durch die ganze Masse mit Cl in Rk. zu bringen, tränkt man Baumwollgarn mit $Al_2(SO_4)_3$-haltiger Gelatinelsg., trocknet und setzt gewogene Quantitäten in feuchtem Zustand 1 Stunde lang der Einw. einer Chloratmosphäre aus. Gelatine nimmt auf diese Weise durchschnittlich 15,4% ihres Gewichtes im lufttrockenen Zustand an aktivem Cl auf. Die Verb. geht durch „Antichlor"-Reagenzien wieder in Gelatine über, die von neuem dieselbe Menge Chloraminverb. gibt. Vorher mit Formaldehyd behandelte Gelatine absorbiert ebensoviel aktives Cl. — Auf diese Weise läßt sich Gelatine in geleimtem *Papier* nachweisen und bestimmen. Papiere, die nur 0,5% Gelatine enthalten, geben nach dem Chlorieren und Waschen noch eine deutliche KJ-Stärkereaktion. — Die Best. des gesamten und aktiven Cl in chlorierter *Seide* ergab noch keinen klaren Zusammenhang. — Die Vff. sind noch damit beschäftigt, eine auf der Chloraminrk. basierende Titration von Stickstoffsubstanzen in Lsg. auszuarbeiten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 260—64. 31/3. [2/3.*].) HÖHN.

Ivar Bang, *Zur Methodik der Zuckerbestimmung.* Die Nachunterss. der Zuckerbestimmungsmethode des Vf. von JESSEN-HANSEN (vgl. S. 101) beweisen, daß die möglichen Fehlerquellen bei der praktischen Verwendung des Verf. nicht ernstlich in Betracht kommen können, wenn man mit einer gewöhnlichen Schnelligkeit titriert, ungefähr bis Zimmertemperatur abkühlt und 3 Min. kocht. (Biochem. Ztschr. **11**. 538—40. 11/7. [9/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) ROMA.

Digitized by Google

A. Fachinato, *Zur Bestimmung des Säuregehalts in Mehlen etc.* Vf. bemerkt, daß die Arbeiten von FERRARO (Boll. Chim. Farm. 47. 224; C. 1908. I. 1992) u. von PAGNIELLO (Boll. Chim. Farm. 43. 817; C. 1905. I. 565) die Resultate seiner früheren Arbeit (Gaz. chim. ital. 32. II. 543; C. 1903. I. 783) bestätigen, nämlich daß das beste Extraktionsmittel der A. und der beste Indicator Phenolphthalein ist. (Boll. Chim. Farm. 47. 333. Mai. Venedig.) HEIDUSCHKA.

W. M. Doherty, *Eine neue Methode zur Milchprüfung.* Vf. stellte an einer großen Reihe Proben fest, daß der Gehalt an P_2O_5 in der Milch auch bei wechselndem Fett- u. Trockenrückstandgehalt nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist, 0,2130—0,2231 g in 100 ccm, und benutzt dies zur Entscheidung bei Milchfälschungen. Die P_2O_5 titriert er in der Asche in folgender Weise: Nach Lsg. der Asche in der gerade genügenden Menge HCl fällt er durch Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. (5 ccm n. Lsg.) die als NaH_2PO_4 vorhandene Phosphorsäure aus, kocht zur Verjagung der CO_2 u. neutralisiert bei Ggw. von Methylorange genau mit CO_2-freier Natronlauge. Nun fügt er Phenolphthalein hinzu u. titriert die nach der Gleichung: $2NaH_2PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl + 2NaCl$ entstandene HCl mit $^1/_{10}$-n. NaOH auf Rotfärbung; jeder verbrauchte ccm ist = 0,00355 g P_2O_5. 10 ccm Milch erfordern mindestens 6 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, bezw. 16,7 ccm Milch müssen, wenn sie unverfälscht ist, mindestens 10 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH verbrauchen. (The Analyst 33. 273—75. Juli. [6/5.*] Sydney. N. S. W. Öffentl. Gesundheits-Dep.) DITTRICH.

G. Guérin, *Über die Pettenkofersche Reaktion.* Nach MYLIUS u. MALY soll die PETTENKOFERsche Rk. auf die B. einer Spur Furfurol durch die Einw. der H_2SO_4 auf den Zucker zurückzuführen sein. In der Tat gibt Furfurol in stark verd. Lsg. mit den *Gallensäuren* in stark schwefelsaurer Fl. oberhalb 60° eine purpurrote Färbung. Führt man aber die Rk. in Ggw. einer beträchtlichen Menge von *Furfurol* aus, so ist die Färbung nicht mehr purpurrot, sondern blau. Diese blaue Färbung, deren Intensität von der Menge an Gallensalzen abhängt, wird lediglich von der *Cholalsäure* hervorgerufen. Diese Oxysäure gibt, wie alle Körper, welche eine Alkoholgruppe enthalten (mit Ausnahme von A. u. Holzgeist), mit Furfurol u. kons. H_2SO_4 eine Farbenreaktion (Journ. Pharm. et Chim. [6] 21. 14; C. 1905. I. 695.). Zur Ausführung der Rk. löst man eine geringe Menge Cholalsäure oder Gallensalze in 1—2 ccm A., setzt 5—6 Tropfen einer gesättigten wss. Furfurollsg. hinzu u. mischt die Fl. allmählich mit dem gleichen Volumen kons. H_2SO_4. Arbeitet man in wss. Lsg., so muß die Tropfenzahl der Furfurollsg. verdoppelt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 54—55. 16/7.) DÜSTERBEHN.

J. Gordon Parker und **Alex T. Hough**, *Konservierende Einwirkung von Borsäure-Phenol auf chromiertes Hautpulver.* Zur Herst. von chromiertem Hautpulver, das längere Zeit, etwa 2 Wochen, brauchbar bleibt, u. das tägliche umständliche Waschen etc. vermeiden läßt, empfiehlt sich die Verwendung einer Lsg. von 10 g Phenol (festes) u. 20 g Borsäure in 1 l W. Das gewaschene u. abgepreßte Hautpulver wird in einer sterilen, luftdicht verschließbaren Flasche mit der auf $^1/_{10}$ verd. Lsg. überschichtet; bei Bedarf muß die ganze Menge des Hautpulvers der Flasche entnommen, ausgewaschen und abgepreßt werden; nach dem Wägen wird dann für jeden Vers. ein 6,5 g trocknen Pulvers entsprechender Anteil entnommen und der Rest in die Flasche zurückgetan u. mit neuer Lsg. überschichtet, wodurch sich das zurückbleibende Pulver frischer hält. Andererseits kann man aber auch den täglich benötigten Bedarf von chromiertem Hautpulver in je einer Flasche in der angegebenen Weise aufheben. Vergleichende Verss. zeigten, daß die Borsäure-Phenollösung das Hautpulver selbst 14 Tage lang in brauchbarem Zustande zu halten

Digitized by Google

vermag. Die Verss. wurden mit amerikanischem und ungarischem Hautpulver angestellt. (Collegium **1908**. 252—55. 11/7. [15/6.] London. HEROLDs Inst.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Die Berücksichtigung des Luftdruckes bei der Prüfung der Handelsbenzine durch Fraktionierung.* Vf. empfiehlt, die *Wertbestimmung der Benzine* für Zwecke der Technik u. des Handels durch fraktionierte Dest. unter Benutzung der von HOLDE und UBBELOHDE angegebenen Apparatur und eines ENGLERschen Kölbchens vorzunehmen. Der beim Austritt des ersten Tropfens aus dem Kühler abgelesene Thermometerstand gilt als untere Siedegrenze, derjenige, bei dem der Boden des Destillationsgefäßes flüssigkeitsfrei geworden ist, oder bei dem sich weiße Dämpfe entwickeln, als obere. Die Dest. ist in 40 Minuten zu Ende zu führen; das Volumen des Destillates ist von 10 zu 10°, mit dem niedrigsten Zehner beginnend, abzulesen. Eine Korrektur der Thermometerangaben findet nicht statt. Wie ferner Vf. durch Verss. nachgewiesen hat, genügt es zur Berücksichtigung des Einflusses des Luftdruckes, daß man bei einer Abweichung des Barometerstandes um ± 5 mm vom normalen (760 mm) bei einer um soviel höher oder niedriger als die vollen Zehner liegenden Temp. die überdestillierten Raumteile abliest als der Kp. des W. bei dem in Frage kommenden Luftdrucke höher oder tiefer liegt als 100°. (Chem.-*Ztg.* **32**. 695—97. 22/7.) RÜHLE.

A. Guillemard, *Verwendung von konzentrierten Salzlösungen zur Unterscheidung von Bakterien. Trennung des Bacillus typhosus von Bacterium coli.* Die Entw. von *Bacterium coli* in Bouillon wird bei Zusatz von 20% Alkali- oder Erdalkalisulfat oder -phosphat vollständig anormal (flockig, agglutinierend) und ganz verschieden vom normalen Wachstum, welches identisch ist mit dem des *Typhusbacillus*. Die Kultur des Typhusbacillus wird durch die Ggw. der Salze nicht beeinflußt. Vf. benutzt dieses verschiedene Verhalten zur Unterscheidung der beiden Bakterienarten und zeigt eine einfache Methode (vgl. Original), Bacillus typhosus von Bacterium coli zu trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1177—79. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

M. Greshoff, *Qualitative und quantitative Bestimmung von Baumwolle neben Kapok.* Kapok ist die Faser der Frucht von Eriodendron anfractuosum und wird in ausgedehntem Maße als Füllmaterial für Kissen, Matratzen und insbesondere für Rettungsgürtel verwandt. Um eine Verfälschung von Kapok mit Baumwolle nachzuweisen, kann man einerseits das Material der mkr. Unters. unterziehen, andererseits das Verhalten desselben gegenüber gewissen chemischen Reagenzien prüfen. Mit SCHULTZEs Chlorzinkjodlsg. gibt Baumwolle eine rotblaue, Kapok lediglich eine gelbe Färbung. Legt man das zu untersuchende Material eine Stunde bei gewöhnlicher Temp. in eine verd. alkoh. Fuchsinlsg. (0,01 Tl. Fuchsin, 30 Tle. A., 30 Tle. W.) und spült mit W., bis letzteres farblos abläuft, so zeigt Kapok eine lebhaft rote Färbung, wogegen Baumwolle weiß geblieben ist. — Zwecks quantitativer Best. von Baumwolle in Kapok ermittelt man nach dem Verf. von TOLLENS, durch Dest. mit verd. HCl und Ausfällen des überdestillierten Furfurols mit Hilfe von Phloroglucin, den Pentosangehalt des zu prüfenden Materials. Da Kapok 23—25%, Baumwolle aber höchstens 3% Pentosan enthält, so kann man aus dem gefundenen Pentosangehalt leicht berechnen, wieviel Baumwolle dem Kapok beigemischt war. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 867—74. 18/7. Haarlem. Lab. des Kolonialmuseums.) HENLE.

Otto Johannsen, *Über das Wasseraufnahmevermögen von Koks.* Die bisherigen Bestst. entsprechen in der Arbeitsweise nicht den Bedingungen der Praxis. Wirft man glühenden Koks direkt in k. W., so ergeben sich gewöhnlich Werte von

Digitized by Google

etwa 30%. In einem Anhang kritisiert das „Kokereilaboratorium" die vorstehenden Bestst. (Stahl u. Eisen **28**. 997—99. 8/7. Brebach a. d. Saar.) POSNER.

Max Mayer und **H. Hempel**, *Kritische Untersuchungen der Analysenmethoden für Gaswässer.* Die Gaswässer verändern sich unter dem Einfluß der Luft fortwährend, und diese Veränderungen beeinflussen ihre Verarbeitung. Es verschiebt sich das Verhältnis des flüchtigen zum gebundenen Ammoniak, wodurch sich der theoretische Kalkverbrauch zur Abtreibung der gebundenen Salze anders gestaltet. Die Vff. unterzogen die Methoden der Analyse des Gaswassers von DYSON, PFEIFFER, LINDER u. W. FELD einer genauen Durchsicht u. teilen auf Grund der angestellten kritischen Betrachtungen und auf Grund von an synthetischen Lsgg. angestellten Verss. die jeweils als die beste erkannte Methode mit. Der experimentelle Teil der Studie ist in die Abteilungen Ammoniakbest. (A flüchtiges, B gebundenes, C Gesamtammoniak), Methoden der Kohlensäurebest., Methoden der Chlorbest., Best. von Schwefelwasserstoff, Thiosulfat- und Sulfitbest., Methoden der Rhodanbest., Methode zur Sulfatbest., Best. des Gesamtschwefels, Best. von Ammoniumcyanid, Best. von Ferrocyanid und Zusammenstellung vollständiger Gaswasseranalysen zerlegt. Es sei auf das Original verwiesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 381—87. 2/5. 403—9. 9/5. 425—28. 16/5. Chem. Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Adolf Fraenkel, *Die Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Silicium im Acetylen.* Der Vf. kombiniert die Best. der Gasausbeute mit der Verbrennung des Gases. Er verwendet zu ersterem Zweck einen Zutropf- oder Einwurfsapp. nach ENOCH mit einer Kochsalzlsg von genau ermitteltem spez. Gewicht als Absperrflüssigkeit. Aus dem Gewicht des verdrängten Salzwassers wird das Gasvolumen ermittelt, von welchem der um das Carbidvolumen — es werden rund 50 g zur Best. verwendet — verminderte Volumeninhalt des Zersetzungskolbens in Abrechnung zu bringen ist. Vor Beginn der Zers. wird die Luft aus dem Zersetzungskolben und dem kleinen Gasraum der Flasche durch sorgfältig gereinigten H verdrängt. Nach beendeter Zers. wird das in der Aufsaugflasche gesammelte Gas mittels der früher abgelassenen Kochsalzlsg. im Bunsenbrenner zur Verbrennung gebracht. Das austretende Gasquantum kann durch eine Klemme so eingestellt werden, daß während der ganzen Versuchsdauer im Manometer der gleiche Druck angezeigt wird. Aus der Haube wird das Verbrennungsgas mittels einer Wasserstrahlpumpe durch zwei Zehnkugelrohre angesaugt, von denen das erste mit W., das zweite mit Natriumhypobromitlsg. gefüllt ist, und ihre Menge, bezw. Strömungsgeschwindigkeit durch eine Gasuhr kontrolliert. Nach Verbrennung des in der Sammelflasche enthaltenen Gasquantums werden die Absorptionsgefäße entleert, und die umgekehrte Haube mit h. verd. HCl gefüllt durch mehrere Stunden stehen gelassen u. deren Inhalt mit dem der Absorptionsgefäße vereinigt. Zur Abscheidung von Kieselsäure wird abgedampft und nach Aufnahme mit W. die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. — Mit dieser Anordnung ermittelte der Vf. zunächst die geeignete Strömungsgeschwindigkeit der Gase durch die Absorptionsgefäße, bei welcher einerseits alle Verbrennungsprodd. aus der Haube abgezogen werden, andererseits eine vollkommene Absorption gewährleistet ist — ferner der Einfluß, den eine Variation der zur Verbrennung angesaugten Luftmenge auf die Resultate ausübt. — Die *Verbrennung des Phosphorwasserstoffs* scheint nicht momentan, sondern mit meßbarer Geschwindigkeit zu verlaufen.

Bezüglich der *Best. des Schwefels* empfiehlt der Vf. das durch Zusatz von H modifizierte FISCHERsche Verfahren (Ztschr. f. angew. Ch. **89**. 213; C. **89**. I. 762) für Leuchtgas als verläßlich, welches eine wesentliche Vereinfachung der Versuchsanordnung ermöglicht. Danach wird das Gas wieder unter einer Haube verbrannt,

Digitized by Google

das Verbrennungsgas durch eine Zehnkugelröhre geleitet, in welche etwas Bromnatronlauge eingeführt ist, das gebildete Kondenswasser in ein unter den Ansatz der Haube gestelltes, etwas Bromwasser enthaltendes Gefäß fließen gelassen, der Kühler mit W. in das die Kondensate enthaltende Gefäß ausgespült, die Haube wie oben angegeben mit HCl gereinigt und die vereinigten Waschwässer in gewohnter Weise untersucht.

Vf. gibt an, daß neuerdings MAURICHEAU-BEAUPRÉ den Phosphorwasserstoff titrimetrisch bestimmt; er bringt eine überschüssige Menge Jodlsg. mit Rohacetylen in Rk. und ermittelt den Jodüberschuß. Die Beziehung zwischen Jodlsg. u. Phosphorwasserstoff wird empirisch dadurch ermittelt, daß der Vers. mit Rohacetylen von bekanntem nach LANDRISET ermitteltem P-Gehalt ausgeführt wird. Doch ist hier das Bedenken, ob diese Beziehung: 1 ccm $^1/_{1000}$-n. Jodlsg. = 0,0055 ccm PH_3 für jedes Acetylen, insbesondere solches mit höherem Gehalt an organischen Phosphorverbb. zutreffend ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 431—35. 16/5.; Ztschr. f. Calciumcarbidfabrikation, Acetylen- u. Kleinbeleuchtung **12**. Nr. 4. Wien.) BLOCH.

Technische Chemie.

J. Klein, *Der Rollenseparator.* Mitteilung der Ergebnisse einer Leistungsprüfung einer Handzentrifuge zum Entrahmen von Milch, die sich durch eigenartige Konstruktion, insbesondere des Antriebsmechanismus, vor andern auszeichnet. (Milch-Ztg. **37**. 325—27. 11/7. Proskau.) RÜHLE.

Ad. Jouve, *Neue Anwendungen elektrometallurgischer Legierungen.* Vf. beschreibt säurefeste *Apparate aus Ferrosilicium* mit mehr als 20% Silicium. (Chem. News **98**. 15—16. 10/7.) FRANZ.

Edward Bartow, *Städtische Wasserversorgung in Illinois.* Es wird über die Tätigkeit des staatlichen Wasserbeschauamtes des Staates Illinois in bezug auf die Überwachung der Versorgung der Städte über 1000 Einwohner mit W. berichtet. Die Angaben erstrecken sich auf Herkunft u. Art des W. und auf die Ausführung der Anlagen u. sind nach Städten geordnet. Mit dem Berichte wird unter anderem bezweckt, Städten mit ungenügender Wasserversorgung Anleitung zur Verbesserung ihrer Anlage zu geben und Städte ohne allgemeine Wasserversorgung zur Einrichtung einer solchen zu veranlassen.

Die Angaben über die chemische Unters. der verschiedenen Wässer sind bei den Berichten über die einzelnen Städte mit angeführt; am Schlusse sind in einer Tabelle alle für die Beurteilung der zuvor einzeln besprochenen Wässer in gesundheitlicher Beziehung wichtigen Angaben zusammengefaßt worden. Hinsichtlich der Einzelheiten dieser Unterss. muß auf das Original verwiesen werden.

Die Unters. eines W. erstreckt sich auf die Feststellung der physikalischen Eigenschaften, nämlich des Trübungsgrades (Schwebestoffe), der Farbe und des Geruches, der chemischen Zus. [Abdampfrückstand (bei 180° getrocknet), Cl, O-Verbrauch, organische Stoffe, NH_3 und Albuminoid-NH_3, Nitrite u. Nitrate, Alkalinität (Härte) ausgedrückt in Teilen $CaCO_3$] und auf die bakteriologische Prüfung. Die bei der chemischen Unters. gefundenen Werte sind als Teile in 1 Million Teilen W. (mg in 1 l) angegeben. Handelt es sich um die Beurteilung eines W. als Gebrauchswasser, so ist auch die Zus. des Abdampfrückstandes angeführt, u. es ist hierbei nur auf die gewöhnlich anwesenden, die Brauchbarkeit eines W. als Gebrauchswasser bedingenden Stoffe Rücksicht genommen worden.

Nach ihrer Herkunft werden die Wässer eingeteilt in solche aus 1. tiefen

Digitized by Google

Felsenbrunnen (99 Städte), 2. tiefen Geschiebebrunnen, das sind Brunnen, die sich in der diluvialen Geschiebeformation (Drift) befinden (50 Städte), 3. Quellen (10 Städte) und in Oberflächenwasser, und zwar aus 4. Brunnen (weniger als 50 Fuß tief, 17 Städte) und 5. Flüssen u. Seen (60 Städte). Für die *Beurteilung* dieser Wässer in gesundheitlicher Beziehung sind die folgenden Grenzwerte vorläufig zugrunde gelegt worden (Teile in 1 Million Teilen Wasser):

	für Wässer unter:				
	1.	2.	3. u. 4.	5.	
				Flußwasser	Seewasser (Michigansee)
Abdampfrückstand	500	500	500	300	130
Chlor	5—100	15	15	6	5,5
O-Verbrauch	2—5	2—5	2	5	1,6
NH_3	0,02—3,0	0,02—3,0	0,02	0,05	0
Albuminoid-NH_3	0,15	0,2	0,05	0,15	0,08
Nitrite	0	0,005	0	0	0
Nitrate	0,5	0,5	2,0	0,5	0
Alkalinität	300	300	300	200	—
Keimzahl in 1 ccm	100	100	500	500	500

Trübung und Färbung darf bei keinem W., mit Ausnahme des aus Flüssen stammenden, zu bemerken sein, übler Geruch in keinem Falle. Die für Flußwasser angenommenen Grenzwerte werden nur selten in unfiltriertem Flußwasser angetroffen. Zur Beurteilung eines W. dürfen diese vorgenannten Grenzwerte nur in Verbindung mit den anderen Angaben über die Herkunft des W. und über die Art des Bodens und der Umgebung der Entnahmestelle herangezogen werden. (University of Illinois Bulletin 5. 1—123. 21/10. 1907. Sep. v. Vf. 10/7. 1908.)

RÜHLE.

J. M. K. Pennink, *Das Wesen der Sandfiltration.* Unter gewissen Voraussetzungen kann ein Sandfilter ein vollkommenes Reinigungsmittel sein. Die Filtration muß regelmäßig sein, und schädliche Räume, sowie Luftkanäle müssen vermieden werden. Bei feinstem Sand und ruhiger Filtration sind die besten Erfolge zu erwarten. Um jedes Sandkorn bildet sich ein Filterhäutchen, das die Bakterien etc. festhält. Da ein Austrocknen die wirksamen Filterhäutchen zerstört, ist es nicht ratsam, das Filter jedesmal nach einer gewissen Zeit leerlaufen zu lassen. Die Filter müssen in passender Weise überdeckt werden können; auf eine Belichtung der Filter ist großer Wert zu legen. Jede Bewegung in der Filterdecke ist, da sie die Filtration unregelmäßig macht, nach Möglichkeit auszuschließen. Eine Vorfiltration durch Kies ist äußerst nützlich; das W. wird in feinen Strahlen auf das Vorfilter gespritzt, damit es möglichst viel Sauerstoff aufnimmt. Die Filtriergeschwindigkeit kann über 1 m pro Stunde betragen. Der Vf. benutzt die bis 1,50 m dicken Filter aus feinstem Dünensand monatelang ununterbrochen, wobei auf regelmäßigen Zufluß ohne Wellenbildung geachtet wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 615—20. 4/7. Amsterdam.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Lothar Wöhler, W. Plüddemann und **P. Wöhler**, *Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses.* Die Versuchsergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt: 1. Es wurden die Kontaktwrkgg. von *Chromsäure, Kupferoxyd* und dem Gemisch beider, von *Kupferoxydul-* u. *oxydchromit*, von *Ferrioxyd, Aluminiumoxyd, Thoroxyd, Ceroxyd, Silicium-* u. *Titanoxyd* bis zu Tempp. von 900° verglichen und gezeigt, daß ihre katalytischen Wrkgg., nämlich die Ausbeutekurven als Prozent

Digitized by Google

des erreichbaren Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Temp., einen analogen Verlauf nehmen und stetig mit der Temp. ansteigen, ohne jedes Maximum. 2. Es wurde der außerordentlich große Einfluß des Sinterns der Oberfläche durch Erhitzen auf die Kontaktwrkg. erkannt und ein zuweilen beobachtetes Maximum der Wrkg. dadurch erklärt. 3. Es wurde gezeigt, daß dieser Oberflächeneinfluß auf die Kontaktwrkg., wie er aus den Ausbeuten erhellt, nicht proportional der Korngröße, d. i. dem in CHANCELschen Sulfurimeter gemessenen spezifischen Zerteilungsvolumen ist. 4. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Adsorption ein und derselben Substanz verschiedener Vorbehandlung als relatives Maß ihrer Kontaktwrkg. dienen kann, es wurde aber auch nachgewiesen, daß eine solche Proportionalität zwischen verschiedenen Substanzen fehlt. 5. Die Änderung der Adsorption mit der Konzentration ist abhängig von der Unterlage; der Adsorptionskoffizient schwankt zwischen 0 und 1. 6. Die Wrkg. der Katalysatoren im Kontaktprozeß wird durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lsg., sei es von Gas oder einer chemischen Verb. in gleicher Weise hinreichend erklärt.

Eine Nachschrift zu vorliegender Arbeit befaßte sich mit einer Arbeit von KEPPELER und D'ANS über die dynamische Tensionsbestimmung des Ferrisulfats (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 89; C. **1908**. I. 234), deren Resultate, mit denen von den Vff. nach der statischen Methode erhaltenen, nicht übereinstimmt. Vff. neigen zu der Vermutung, daß mangelhafte Gleichgewichte oder mangelhafte Temperaturbestimmung bei KEPPELER u. D'ANS die Ursachen der Widersprüche sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 641—77. 2/6. [31/3.] Karlsruhe, Chem. Inst. der techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Lothar Wöhler und **W. Becker**, *Über Farbe und Zusammensetzung des Guignetschen Grüns.* Die Vff. fanden in Übereinstimmung mit SCHEURER-KESTNER (DINGLERs Polytechn. Journ. **176**. 386), daß das Bor in dem von PANNETIER entdeckten GUIGNETschen Grün ohne Einfluß auf dessen Farbe ist, und weiter, daß es darin als Überrest primärer B. von Chromborat beim Schmelzen in Gestalt basischer Salze vorhanden ist. Durch Anwendung von Ammoniumdichromat statt $K_2Cr_2O_7$ gelang es, nach der Hydrolyse (längeres Kochen mit W.) ein boratfreies GUIGNETsches Grün der Zus. $Cr_4O_3(OH)_6$ zu erhalten. Das Schmelzprod. aus Dichromat und Borsäure wurde durch wiederholtes Schlämmen mit wasserfreiem Å. von überschüssigem B_2O_3 befreit; seine Zus. ist analog der Formel des Grüns $Cr_4O_3(B_4O_7)_3$. — Das GUIGNETsche Grün hat eine wesentlich höhere Wasserdampftension als das gewöhnliche grauviolette Chromoxydhydrat. Der Unterschied der Färbung und Tension des Wassergehaltes der beiden Körper ist in einer Hydratisomerie begründet. Der Unterschied der beiden Hydrate ist auch in ihrer Salzbildungsfähigkeit mit SS. deutlich sichtbar; das noch feuchte GUIGNETsche Grün ist unl. in verd. und konz. HCl und HNO_3, während gleich behandeltes (nach dem Fällen bei Siedehitze $2^1/_2$ Stdn. mit W. gekochtes), grauviolettes Hydrat sich leicht und völlig darin löst. — Die Überführung des *grauen Chromoxydhydrats* in das brillantgrüne Isomere gelang durch Erhitzen unter W. auf 250°. Bei welcher Temperatur sich der Umwandlungspunkt befindet, konnte nicht festgestellt werden, da noch bei 180° grauviolettes Hydrat in das brillantgrüne übergeht, während der umgekehrte Prozeß mit reinem GUIGNETschen Grün weder bei 200-stdg. Erhitzen auf 180 und 150°, noch bei 15 tägigem Erhitzen unter W. auf 95° eintrat. Die graue Modifikation erscheint als die unbeständigere, metastabile Stufe, welche unter den besonderen Umständen der Hydrolyse schon bei 100°, sonst erst bei höherer Temperatur in die wasserärmere, stabilere übergeht. Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung unter 100° ist unmeßbar klein. — Die Überführung des grauen Hydrats in das grüne ist technisch nutzbar. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1600—6. 24/7. [2/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Digitized by Google

J. Weisberg, *Wahre und scheinbare Reinheit.* Vf. hat früher eine Tabelle aufgestellt, in der die Faktoren angegeben sind, mit welchen man die scheinbare Reinheit von Rübensäften multiplizieren muß, um zur wahren Reinheit zu gelangen. Die praktische Brauchbarkeit dieser Tabelle wird an einer Reihe neuer Beispiele dargetan. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 944—46. Mai.) MEISENH.

L. Naudet, *Neue Studien über die Diffusion.* Die Extraktion der Rübenschnitzel bei dem *Diffusionsverfahren* vollendet sich am vollständigsten, wenn der Saft mit ganz gleichmäßiger Geschwindigkeit durch die Diffuseure hindurchgepreßt wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. des Chim. de Sucr. et Dest. **25**. 950—54. Mai.) MEISENHEIMER.

M. Gonnermann, *Die Anteilnahme des Brenzcatechins bei der Dunkelfärbung der Rübensäfte.* (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **123**. 635—45. Rostock. — C. **1908**. I. 421.) MEISENHEIMER.

R. Dutilloy, *Über die Hydrosulfite in der Zuckerraffinerie. Beobachtungen in drei Campagnen und erhaltene Resultate.* Die früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **24**. 1683; C. **1907**. II. 1560) gehegten Hoffnungen bei der Anwendung von „Redo" haben sich in vollem Maße erfüllt, es war eine erhebliche Verminderung der Viscosität, eine bestimmte Erhöhung der Reinheit von Sirupen und Säften durch fortwährende Anwendung von „Redo" zu konstatieren. Die Erzeugung an Melasse konnte vermindert, die Ausbeute an Saft vermehrt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 913—16. April.) BLOCH.

R. Duchemin und **J. Mauger**, *Beitrag zum Studium der Angreifbarkeit von Apparaten, welche mit denaturiertem Alkohol betrieben werden.* Werden *Methyl-* oder *Äthylalkohol* mit viel Luft gemischt, bei 350—450° durch ein Eisenrohr geleitet, so entsteht so wenig Essigsäure, daß dadurch ein Angegriffenwerden von Motoren nicht befürchtet zu werden braucht. Sehr viel S. dagegen bildet sich unter gleichen Bedingungen aus Aldehyd, Essigsäuremethyl- u. -äthylester, insbesondere, wenn diese als Verunreinigungen den Alkoholen beigemischt sind. Zum Betriebe von Motoren sollte daher kein A. Verwendung finden, welcher mit mehr als einer bestimmten Menge letzterer Stoffe denaturiert ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 954—61. Mai.) MEISENHEIMER.

J. Brand, *Zur Prüfung des Bierflaschenglases auf seine Schutzwirkung gegenüber dem Einflusse des Lichtes.* Dunkelrotbraunes Glas bietet den besten Schutz gegen die zerstörende Wrkg. des Sonnenlichtes. Besonders schnell u. stark nimmt das *Bier* bei Belichtung mit direkten Sonnenstrahlen in dunkelgrünen Flaschen, welche einen Stich ins Bläuliche haben, *Sonnengeruch* u. *-geschmack* an. Da in erster Linie die chemisch wirksamen Strahlen das Auftreten der charakteristischen Änderung des Bieres veranlassen, so läßt sich die Prüfung der Flaschen auch mit lichtempfindlichen Fll. vornehmen, was den Vorteil einer schnelleren Ausführbarkeit der Probe mit sich bringt. So färbt sich eine Lsg., welche 1,2 g citronensaures Eisenoxydammoniak, 1 g Ferricyankalium u. 2 g Oxalsäure im l enthält, in den bläulichgrünen Flaschen bereits nach 3-stdg. Betrahlung mit direktem Sonnenlicht tiefblau, während sie in den dunkelbraunen schwach gelblich bleibt. Die Substanzen des Bieres, welche die unangenehmen Veränderungen durch das Licht bedingen, scheinen erst bei der Gärung zu entstehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 333—35. 24/7. München. Wissenschaftl. Station für Brauerei.) MEISENHEIMER.

C. Bleisch, *Über Spitsmals.* Wird genügend fein geschrotetes *Spitsmals*, nach

Digitized by Google

WINDISCH ein aus gespitztem Weichgut dargestelltes Darrprodukt, vor der Vermaischung durch Kochen aufgeschlossen und dann zu rund 30% mit gewöhnlichem Malz vermaischt, so läßt es sich mit gleich guten Ausbeuten wie Normalmalz verarbeiten. Da nun bei der Herst. des Spitzmalzes der gewöhnliche, recht erhebliche Mälzungsschwand fast vollständig in Wegfall kommt, so gestattet die Verarbeitung von Spitzmalz eine beträchtliche Ersparnis, welche von dem Vf. auf 17 Pfennige pro hl Bier berechnet wird. Nach den bisherigen Proben ist der Geschmacksunterschied des unter Verwendung von Spitzmalz hergestellten Bieres gegenüber dem gewöhnlichen kein erheblicher und nicht zu ungunsten des ersteren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 309—13. 10/7.) MEISENHEIMER.

W. Mestrezat, *Die Äpfelsäure in der Weinbereitung. Äpfel-Milchsäuregärungen.* Vf. legt dar, z. T. unter Beibringung experimenteller Daten, daß zurzeit lediglich bewiesen sei, daß die im Most enthaltene Äpfelsäure z. T. während der ersten Gärung verschwindet, und daß diese Abnahme des Äpfelsäuregehalts, wenn auch bedeutend langsamer, sich während des Lagerns der Weine fortsetzt. Dagegen sei die von ROSENSTIEHL aufgestellte Lehre von dem Vorhandensein einer Äpfel-Milchsäuregärung nach der alkoh. Gärung völlig haltlos. Das V. einer Äpfel-Milchsäuregärung im Sinne der Gleichung: $C_4H_6O_5 = CO_2 + C_3H_6O_3$ könne nur eine Ausnahmeerscheinung sein. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 13—20. 1/7.) DÜSTERBEHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Technische Nutzbarmachung der Heferückstände von Brauereien und Destillationen.* Die Hefe wird zunächst mit W., dann mit Boraxlsg., der etwas Soda zugesetzt ist, gewaschen. Zur Gewinnung der Eiweißstoffe wird die Hefe dann entweder mit A. oder Aceton getötet und nachher mechanisch die Zellen zerrissen. Oder man trocknet die Hefe zuerst und mischt sie darauf mit NaCl, $CaCl_2$, Zucker etc., wodurch infolge Exosmose der fl. Eiweißinhalt der Zellen nach außen tritt. Oder endlich, man tötet die Zellen wie oben und trocknet sie direkt. Alle 3 Verfahren liefern eine als Ersatzmittel für die gewöhnlichen Eiweißsubstanzen des Handels geeignete M., das letzte Prod. soll namentlich als *Klärungsmittel* dienen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 961—64. Mai.) MEISENHEIMER.

H. J. F. de Vries, *Jodzahl und Refraktion von Lein- und Rüböl.* Sieben verschiedene Muster *Leinöl* aus dem Jahre 1907 und einige Muster selbstgepreßten *Rüböls* wurden auf ihre Jodzahl u. Refraktion untersucht. Die Jodzahl der Leinölproben lag zwischen 183,6 und 204,6; die Refraktion zwischen 87,3 und 91,8. Die Jodzahl der Rüböllproben betrug 100,8—107,7; die Refraktion 73,5—74,9. (Chemisch Weekblad **5**. 555—58. 25/7. Groningen.) HENLE.

W. D. Richardson, *Transparentseife, eine unterkühlte Lösung. Seifen*, die beim Erstarren klar bleiben, heißen Transparentseifen. Als Prinzip ihrer Herst. kann die Zugabe von Substanzen, die ein Gelee bilden u. die Krystallisation aufhalten, angesehen werden. Solche Mittel, deren es sehr viele gibt, sind A., Zucker, Sirup, etc. Gelegentlich bilden sich aber auch in transparenter Seife, in einem ganz normalen Stück aus scheinbar ganz normalem Sud Krystalle mit einem Durchmesser bis zu 15 mm, die nach ihren F. 43—44° im Gegensatz zum F. 36—38° der umgebenden Seife von den Seifen der härteren Fettsäuren gebildet zu werden scheinen. Eine der wesentlichsten Voraussetzungen neben der Übersättigung oder Unterkühlung, die einen Spannungszustand erzeugen muß, sind vorhandene Kerne, als welche schon fertige Seifenkryställchen, vielleicht aber auch andere Substanzen in Betracht kommen. Eine nicht zu große Viskosität der Seifenmasse vermag das

Digitized by Google

Krystallisationsbestreben zu überwinden; rasche Austrocknung kann die Krystallbildung gänzlich verhüten. Erschütterung durch Schlag und Druck wirken in manchen Fällen günstig auf die Krystallbildung ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 414—20. März. [15/1.]; Seifensieder-Ztg. **35**. 505—6. 6/5. 532—33. 13/5. Chicago. Lab. SWIFT & Co.) LEIMBACH.

A. Werner, *Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.* Replik gegen LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1436; C. **1908**. I. 2116). Bezüglich Berücksichtigung der früheren Arbeiten dieses Forschers spricht sich Vf. wie TSCHUGAJEW (S. 549) aus. — Die LIEBERMANNsche Theorie, nach der die Eigenschaften der Lacke eine Folge ihrer ringförmigen Konstitution sind, reicht zur Erklärung dieser Eigenschaften nicht aus. Es müßten dann z. B. Verbindungen mit einem Malonsäurerest, deren Salze $R \cdot CH<\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}>Me$ ringförmig konstituiert sind, und zahlreiche andere, analog konstituierte Körper beizenziehend sein, was nicht der Fall ist. Der Ringschluß ist vielmehr nur insofern von Bedeutung, als dadurch dem Metall die Möglichkeit geboten wird, sich gleichzeitig durch Haupt- u. Nebenvalenzbindungen an die organ. Molekülkomponente zu ketten.

Vf. hat bei seinen Verss. die Streifen mit den konzentrierteren SCHEURERschen Beizen wegen der teilweisen Farblosigkeit der untersuchten Verbb. angewandt, doch lassen sich mit letzteren auch auf schwächeren Beizen Färbungen erzeugen. Die Anfärbungen bestimmter Beizen durch einzelne der geprüften Verbb. stellen so empfindliche Rkk. dar, daß man dadurch sogar Spuren dieser Beizen in anderen Beizen nachweisen kann. Z. B. läßt sich *Eisen* in aufgedruckten seltenen Erden durch die charakteristischen Färbungen mit Dibenzoylmethan, Anisoylbenzoylmethan, Formylcampher etc. sofort erkennen. — Für die künstliche Unterscheidung der Beizenfarbstoffe in solche ersten und zweiten Grades dürfte sich schwerlich eine geeignete Grundlage finden lassen; wahrscheinlich sind alle möglichen Abstufungen nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2383—86. 11/7. [26/6.] Zürich. Univ.-Lab.) HÖHN.

v. Kapff, *Über die Schädigung der Wolle durch das Färben.* KERTESZ (S. 549) geht bei seinem Vers., die Angaben v. KAPFFs zu widerlegen, von falschen Voraussetzungen aus. Daß v. KAPFF seine Verss. im Kleinen und auf offenen Kesseln gemacht habe, ist eine irrige Annahme; die Partien sind vielmehr seinerseit im Großbetrieb und auf Apparaten gefärbt worden. Auch kann die Behauptung von KERTESZ, die vom Vf. benutzte Abreibemaschine sei unbrauchbar, nicht zugegeben werden. Was andererseits die Verss. von KERTESZ selbst betrifft, so sind dieselben lediglich auf Kops, Stranggarn und Geweben ausgeführt worden; derartige Verss. sind aber aus Gründen, die Vf. früher ausführlich dargelegt hat, irreführend und kommen deshalb für die Entscheidung der vorliegenden Frage nicht in Betracht. (Färber-Ztg. **19**. 236—39. 15/7.) HENLE.

Fr. Carl Theis, *Indigo auf Wolle.* Die Ausführungen von KERTESZ (S. 549) über die Schädigung, bezw. Nichtschädigung, der Wolle durch das Färben können im allgemeinen bestätigt werden. Nicht zutreffend ist aber die Angabe, daß das Färben auf der Küpe die Wolle schädige. Vergleicht man die KERTESZschen Zahlen untereinander, so findet man, daß die Reißfestigkeit aller gefärbten Garne über der des Rohgarns steht. Diese Erhöhung der Reißfestigkeit beruht lediglich auf der beginnenden Verfilzung der Wollfaser durch den Färbeprozeß, und es ist nicht angängig, eine Färbe- und Beizmethode, welche eine höhere Festigkeit als die ursprüngliche vor dem Färben ergibt, als die beste zu bezeichnen. (Färber-Ztg. **19**. 240. 15/7.) HENLE.

Digitized by Google

Franz Erban, *Küpenfarbstoffe.* Bericht über Fortschritte in der Fabrikation und Anwendung (Färber-Ztg. **19**. 137—42. 1/5. Lab. f. chem. Technol. org. Stoffe v. W. SUIDA an d. techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

Giulio Morpurgo, *Die Ersatzmittel des elastischen Gummis und der mexikanische Guayrule.* (Vgl. MARCKWALD u. FRANK, Gummiztg. **18**. 650; C. **1904**. II. 377.) Es werden die verschiedenen Ersatzmittel für Gummi beschrieben, besonders der Guayrule, eine Analyse desselben ergab folgende Werte: In W. l. waren 12,7%, in A. 34,5%, in CS_2 42,5%; Proteinsubstanz enthielt er 0,18%, Mineralstoffe 5,09% und andere nicht bestimmte Stoffe u. unl. Rückstand 5,03%. — Aus der wss. Lsg. wird durch A. eine gummiähnliche M. gefällt, die abfiltrierte alkoh. Fl. hinterläßt einen Rückstand, der alkal. Cu-Lsg. reduziert. — Die alkoh. Lsg. hinterläßt eine glasige, harzige, geruchlose M. mit der SZ. 7. — Der mineralische Rückstand ist frei von Cl, enthält Spuren von Alkali, Tonerde u. Magnesia und viel Kalk. Des weiteren bespricht Vf. die Reinigung des Guayrule. Das gereinigte Prod. ist weiß mit einem rosaen oder violetten Stich, es ist l. in Ä., Bzn., Bzl., CS_2, CCl_4 u. hat einen etwas aromatischen Geruch. Es vereinigt sich sehr leicht mit Kautschuk, kann vulkanisiert werden und ist sehr widerstandsfähig. Zum Schluß macht Vf. noch auf die immer mehr zunehmende industrielle Bedeutung des Guayrule aufmerksam. (Boll. Chim. Farm. **47**. 327—33. Mai. [März.] Triest. Lab. des Handelsmuseums.) HEIDUSCHKA.

David Hooper, *Die Bewertung von indischem Hanf.* Die getrockneten alkoh. Extrakte verschiedener Sorten indischen Hanfs wurden auf ihr Verhalten gegenüber HÜBLscher Jodlsg. untersucht. Es zeigte sich, daß die Jodzahl um so geringer ist, je älter und je weniger wirksam das betreffende Präparat ist, so daß die Best. der Jodzahl für die Beurteilung von Harzpräparaten aus Hanf von großem Wert ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 80. 25/7.) HENLE.

C. Fritzsche, *Unsere modernen Papiere, ihre Herstellung und Prüfung.* Zusammenfassender Vortrag über dieses Gebiet mit Demonstrationen, gehalten im Württemb. Bezirksverein deutscher Chemiker. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1134—42. 29/5. [25/3.*] Stuttgart.) BLOCH.

Heinrich Raupp, *Die Westerwälder Lignitkohle und ihre Verwendung zur Gaserzeugung.* Die Westerwälder Lignitkohle, direkt unter dem Basalt gelagert, ist eine sehr harte, zähe und gute Braunkohle, bisher nur als Hausbrandkohle verwendet. Die lufttrockene Kohle besteht nach PUFAHL aus C 53,85%, H 4,17%, O + N 20,4%, S (nur in der Asche) 0,24%, H_2O bei 100° fortgehend 13,20%, Aschenbestandteile 8,38%. Der Heizwert beträgt 5000 Cal., es wird eine 7,22 fache Verdampfung erzielt, und es bleibt 45,78% Koks. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen außer W. beträgt 41,02%. Die Asche ist hellgrau und zeigt keine Neigung zum Fritten oder Schmelzen. Die Kohle enthält keinen „schädlichen" Schwefel. — Nach TIEFTRUNK beträgt aus 100 kg Kohle, wenn für sich allein vergast, die Gasausbeute 28,10 cbm, Koksausbeute 45,78 kg, Teerausbeute 9,06 kg, Ammoniakausbeute 0,20 kg. Das erhaltene Gas enthält nur wenig H_2S, doch ist die Leuchtkraft infolge des höheren CO_2-Gehalts ziemlich schwach. Der gebildete Teer ist nahezu wasserfrei und enthält 11,5% wertvolles Leichtöl. Die lufttrocken gemachte Kohle ergab Heizwert = 6974 Cal., theoret. Verdampfungseffekt = 10,70%, Asche = 9,37%. Der Koks ist, weil er keine Schlacken bildet, ein ausgezeichnetes Material für Zimmerbrand. — Bezüglich der *Leuchtgaserzeugung* ist nach Versa. des Vfs. die Kohle wohl nicht imstande, die Steinkohle zu ersetzen, aber geeignet,

Digitized by Google

als Zusatzkohle bis zu einer gewissen Grenze (auf 100 kg Saarkohle 18 kg Lignit) verwendet zu werden, ohne daß die Fabrikationseinrichtung geändert oder das Gas merklich schlechter wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 401—2. 9/5. Mainz-Villingen.) BLOCH.

L. J. Terneden, *Künstliche und natürliche Gasreinigungsmassen.* Der Vf. berichtet über die Resultate, die im Betrieb mit natürlicher Gasreinigungsmasse (holländischem Raseneisenerz) und mit künstlicher LUXscher M. erhalten worden sind. Der Wassergehalt der LUXschen M. ist hoch (56,1—57,1%), der der natürlichen M. war 49,6—51,1%. Die LUXsche M. arbeitet, selbst wenn sie ganz frisch in die Reiniger gebracht wird, besser als die natürliche und bringt es dadurch schon beim erstenmal zu höherem S-Gehalt. Noch nie wurde mit Raseneisenerzen ein so hoher S-Gehalt (höchster 40,6%) wie mit LUXscher M. erzielt (höchster 56,5%). Trotzdem das Raseneisenerz sechs- oder siebenmal, LUXsche M. nur zwei- oder dreimal angewendet werden kann, ist letztere dadurch von Vorteil, daß Arbeitslohn mit ihr gespart wird. Die Menge des pro cbm Gas aufgenommenen H_2S ist bei LUXscher M. durchgehends höher als bei Raseneerz. Die feinste Verteilung, in welcher LUXsche M. angewendet wird, erklärt ihre große Neigung, beim Öffnen der Reiniger in Brand zu geraten. Das wird verhütet, wenn man die M. unmittelbar nach dem Öffnen der Reiniger gut naß macht. Beim Einfüllen in die Reiniger darf sie aber nicht zu naß sein. Die LUXsche M. hat ein Gefühl von Sicherheit im Reinigerhaus gebracht. Ohne Cyanwäscher zeigte sie einen guten Blaugehalt. Es werden Verss. mit Mischungen von Raseneerz u. LUXscher M. gemacht. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 490—92. 6/6. 710. 1/8. Amsterdam. Gasfabrik West.) BLOCH.

J. Becker, *Raseneisenerz und Luxmasse.* Der Vf. weist gegenüber TERNEDEN (vgl. vorsteh. Ref.) auf einige unangenehme Begleiterscheinungen der LUXschen M. hin. Er hält die Mischung von Raseneerz (3/4) u. LUXsche M. (1/4) nach seinen Verss. für den richtigen Weg. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 492. 6/6. 710. 1/8. Frankfurt a. M.) BLOCH.

Edmund Stiasny, *Zur Naphtholgerbung.* Die Abscheidung von naphtholhaltiger Formaldehydgelatine, welche WEINSCHENK (vgl. S. 113) beobachtete, dürfte wahrscheinlich als Ausflockung von Formaldehydgelatine durch den Zusatz des Naphthols aufzufassen sein, wobei Naphthol mitgerissen wird. Dem β-Naphthol kommt nach den Verss. des Vfs. in feiner Emulsion eine füllende Wrkg. zu wie z. B. Stearinsäure, Schwerspat, Kreide etc., die aber nicht an die Anwesenheit bezw. Mitwrkg. von Formaldehyd gebunden ist. (Chem.-Ztg. 32. 586. 17/6. [5/6.] Wien.) BLOCH.

Fritz Warschauer, *Die Treibmittel des Automobils.* (Vortrag im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker zu Berlin am 18/3. 1908.) Es kommen in erster Linie flüssige KW-stoffe, aliphatische und aromatische, u. Alkohole in Betracht. Von den aliphatischen KW-stoffen ist das Benzin am geschätztesten. Je nach seiner Herkunft kann die D. bei gleichem Kp. verschieden sein; da aus technischen Gründen dem leichten Benzin der Vorzug vor dem schweren gegeben wird, so empfiehlt sich die Angabe der „unteren“ und „oberen“ Siedegrenze besser als die Angabe der D. für die Beurteilung eines Benzins für den Automobilbetrieb. Auch die Destillate des Braunkohlenteers können hierfür in Betracht kommen, wenn es gelingt, nach dem KREYschen Verf. (Dest. unter Druck) hieraus niedrig sd. Prodd. zu gewinnen. Von den aromatischen KW-stoffen kommt besonders das Benzol in Betracht. Als Nachteil für seine Verwendbarkeit ist sein hoher E. zu nennen, sowie die S-haltigen Verunreinigungen (Thiophen und CS_2); durch geeignete Vergaser ist es möglich, die B. von Ruß beim Verbrennen

Digitized by Google

des Bzl. zu vermeiden. Auch das Naphthalin besitzt, trotzdem es infolge seines festen Zustandes sofortige Betriebsbereitschaft nicht gestattet, mehrere Vorzüge (schnelle Entflammung der Gesamtladung, keine Rußbildung, bequeme und gefahrlose Lagerung). Von den Alkoholen kommt wohl nur der Spiritus in Betracht. Ein Nachteil seiner Verwendung besteht in seiner schweren Vergasbarkeit; ferner bilden sich bei unvollkommener Verbrennung leicht Aldehyd und Essigsäure. Günstiger gestaltet sich seine Verwendbarkeit im Gemische mit KW-stoffen, z. B. Benzol. Hierdurch wird seine Zündfähigkeit und sein Heizwert wesentlich erhöht und die B. von Essigsäure aufgehoben, da das Bzl. auf die Essigsäure reduzierend wirkt unter B. von Äthan nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot COOH + C_6H_6 + 12O = C_2H_6 + 6CO_2 + 2H_2O.$$

Das Äthan wird weiterhin verbrannt. Das Verf., Spiritus durch Zusatz von Pikrinsäure explosionsfähiger zu machen, ist nicht durchzuführen, da die Pikrinsäure bei Ggw. von W. Metalle unter B. gefährlicher Pikrate angreift. Nach ROTH sollen zu gleichem Zwecke, Alkohole oder KW-stoffe oder Gemische beider mit O-Trägern ($NH_4 \cdot NO_3$, Salpetersäureester oder Nitroverbb. von Benzolderivaten) versetzt werden. Auch Zusatz von Acetylen wird vorgeschlagen. Ein Nachteil des Zusatzes von O-Trägern liegt in der Möglichkeit einer Entmischung und in der Steigerung des Gehaltes der Auspuffgase an nitrosen Dämpfen; ganz vermeiden läßt sich deren B. nicht, da bei der hohen Explosionstemp. eine teilweise Verbrennung des Luftstickstoffs stattfindet. Frei von diesen Nachteilen ist der Zusatz gasförmigen Acetylens.

Der Verbrennungsmotor muß der Art des verwandten Brennstoffs angepaßt sein; Redner fordert zur planmäßigen Unters. der Auspuffgase der verschiedenen Brennstoffe auf. Die weiteren Angaben über technische u. wirtschaftliche Fragen müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1537—47. 17/7. [18/3.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 200817 vom 27/4. 1907. [30/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 190140 vom 29/12. 1906; vgl. frühere Zus.-Patt. 191878. 191887. 193738 u. 193739; C. **1908**. I. 997.)

Max Haase, Berlin, *Patrone für Persäuresalze und andere chemische Substanzen, welche bei ihrer Zersetzung aktiven Sauerstoff, bezw. Wasserstoffsuperoxyd bilden.* Diese *Patrone* soll in analoger Weise wie nach dem Hauptpatent die *Persäuresalze*, wie die *Persulfate*, *Percarbonate* u. dgl. oder auch eine *Doppelverb. von Essigsäure* u. *NaO·OH* u. *von Wasserstoffsuperoxyd mit Natriumacetat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 819. 2301 u. **36**. 1829) gegen Luft und Feuchtigkeit schützen; zu dem Zweck werden diese Stoffe event. mit einem Stoff, der sich, wie die wasserfreien *Hydroxyde der Alkalien oder alkal. Erden* oder *wasserfreie Soda*, mit Stearin oder Harz zu Seife verbindet, in einer aus Stearin, Harz od. dgl. hergestellten Patrone luft- und wasserdicht abgeschlossen aufbewahrt; event. wird die Patrone noch mit *Seife* umkleidet. — Ausgenommen vom Patentschutz sind die *Perborate*.

Kl. 12a. Nr. 199144 vom 23/1. 1907. [10/6. 1908].

E. A. Lentz, Berlin, *Offener Rückflußkühler.* Die gebräuchlichen Rückflußkühler zeigen den Nachteil, daß die zu kondensierenden Gase durch dasselbe Rohr

Digitized by Google

aufsteigen, in welchem das Kondensat zurückfließt, wodurch der Rücklauf gestört wird, so daß Teile des zurückfließenden Kondensats nicht bis zur Fl. gelangen, sondern vorzeitig verdampft werden; die hierfür aufgewandten Wärmemengen aber veranlassen dann unzulässige oder doch unerwünschte Temperaturschwankungen. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, daß durch die Anordnung eines haubenförmigen Kühlkörpers oberhalb der Mündung des Dampfzuleitungsrohres der Eintritt des Kondensats in das letztere verhindert wird, wobei gleichzeitig Vorsorge getroffen ist, daß das Kondensat durch ein von dem Dampfrohr getrenntes Abflußrohr in das Verdampfungsgefäß zurückgeleitet werden kann.

Kl. 12r. Nr. 197928 vom 23/4. 1907. [30/4. 1908].

O. M. C. Heyl, Charlottenburg, *Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von flüssiger Kohlensäure.* Diese *Eisen- oder Stahlgefäße zum Aufbewahren von flüssiger Kohlensäure* sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrem Inneren mit einem *Überzug von Zinn* versehen sind. Durch den Zinnüberzug wird verhindert, daß die feuchte Kohlensäure das Eisen, bezw. den Stahl angreift u. zur B. gasförmiger Verbb., wie Schwefelwasserstoff, KW-stoff u. dgl., die bei Verwendung der Kohlensäure beim Ausschank von Getränken den Geschmack der letzteren ungünstig beeinflussen würden, Anlaß gibt.

Kl. 12r. Nr. 199106 vom 25/11. 1906. [4/6. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der britischen Patentanmeldung vom 29/12. 1905 erteilt.)

Norman Wrightson, Croydon (Surrey, England), *Behälter zur Aufnahme von kohlensäurehaltigen oder anderen gashaltigen Flüssigkeiten.* Bei Behältern der genannten Art muß eine Ausflußöffnung für die Fl. vorgesehen sein, welche gewöhnlich durch ein Ventil geschlossen wird, das seiner Lage nach sehr leicht beschädigt werden kann. Um dies zu vermeiden, ist nun in der Nähe des Bodens des Behälters ein Vorsprung vorgesehen, welcher aus einem Stück mit der Wandung des Behälters gebildet ist und im Inneren den Sitz für das Ausflußventil darstellt. In diesem Vorsprung ist eine Vertiefung vorgesehen, in welcher der mit der Ventilstange verbundene Druckknopf gelagert ist, wobei der für die Ventilstange dienende Durchgang in dem Vorsprung mit der Auslaßöffnung für die Fl. in Verb. steht. Bei einer derartigen Konstruktion sitzt das Ventil mit sämtlichen Zubehörteilen vollkommen geschützt in der Wandung des Vorsprungs, bezw. des Behälters, und zwar muß dieses Ventil von der Innenseite des Behälters aus in seine Lage gebracht werden. Ein unbefugtes Abnehmen des Ventils ist somit ausgeschlossen. Das Ventil ist derart eingerichtet, daß es sich durch einen Druck gegen den in der Vertiefung des Vorsprungs liegenden Druckknopf öffnet und beim Nachlassen des Druckes selbsttätig schließt.

Kl. 12r. Nr. 200930 vom 5/10. 1905. [31/7. 1908].

Conrad Hubert, New-York, *Verfahren zur Aufbewahrung explodierbarer Gase in einem gasdichten, mit porösem Material gefüllten Behälter.* Das neue Merkmal dieses Verf. besteht darin, daß als Füllung *fein zerteilte trockene Holzkohle* verwendet wird, welche zweckmäßig aus *Cocosnußschale* bereitet wird und mehr oder weniger fest zusammengedrückt ist. Durch die Zusammendrückung der zerteilten Holzkohle verbleiben zwischen ihren staub- oder pulverförmigen Teilchen nur so verschwindend kleine Zwischenräume, daß diese keine Explosion zulassen, und daß das in diesen kleinsten Zwischenräumen enthaltene Gas seine Explosionsfähigkeit einbüßt, bezw. verliert. Die zerkleinerte Holzkohle speichert aber nicht allein das explosive Gas in ihren kleinsten Zwischenräumen auf, sondern sie nimmt,

Digitized by Google

bezw. saugt das Gas auch ferner noch in sich selbst auf und hält so das an sich explosive Gas im nichtexplosiven Zustande in derart komprimierter oder kons. Form fest, daß z. B. zweihundert Volumenteile *Acetylen* ohne Explosionsgefahr in einem Volumenteil des Aufbewahrungsbehälters aufgespeichert werden können, ohne *Aceton* oder ein anderes Lösungsmittel für das Acetylen zu verwenden. Mit dem zu gleichem Zwecke bereits benutzten *Bimsstein* läßt sich ein solcher Effekt nicht erzielen, da sich derselbe nicht zusammenpressen läßt.

Kl. 12i. Nr. 200820 vom 13/12. 1906. [30/7. 1908].

Olga Niedenführ geb. **Chotko**, Halensee b. Berlin, *Einrichtung zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren unter Verwendung von mit Türmen verbundenen kleinen Kammern.* Diese Einrichtung unterscheidet sich von ähnlichen, in analoger Weise große Kammern überflüssig machenden Anordnungen dadurch, daß eine beliebige Anzahl von zweckmäßigerweise hochgestellten kleinen Kammern in der Mitte des Systems u. die Glover-, bezw. Absorptions- oder Reaktionstürme um diesen Kammerraum herum angeordnet sind. Man kann dabei die einzelnen Türme sowohl hintereinander als auch parallel schalten, d. h. es können die Röstgase die einzelnen Türme der Reihe nach durchströmen und dann in den in der Mitte des Systems angeordneten Kammerraum eintreten. Andererseits kann man auch unter Benutzung eines bekannten Vorschlages die aus den Röstöfen kommenden Gase gleichzeitig in eine Mehrzahl von Reaktionstürmen einströmen lassen und sie alsdann, nötigenfalls nachdem sie eine weitere Reihe von Türmen durchströmt haben, in den in der Mitte des Systems befindlichen Kammerraum einleiten. Bei beiden Anordnungen von Reaktionsräumen, bei welchen Türme um einen in der Mitte des Systems befindlichen, verhältnismäßig kleinen Kammerraum verteilt sind, wird einesteils infolge des Zusammentreffens der Gasströme u. bei der Hintereinanderschaltung der Türme infolge der häufigen Bewegungsrichtung der nicht in gerader Linie, sondern nach der Mitte zu strömenden Gase die Geschwindigkeit nach der Mitte zu verlangsamt u. auf diese Weise eine gründliche Durchmischung der einzelnen Gasteilchen bewirkt und infolgedessen die Reaktionsintensität gesteigert. Die in die Gaswege eingeschalteten, an sich schon eine Zugwirkung hervorbringenden Türme, sowie der Umstand, daß mit dem Vorschreiten der Rk. sich die Gasbewegung verlangsamt, tragen ferner dazu bei, eine größere Gasbewegungsschnelligkeit auch bei hintereinandergeschalteten Türmen in den außen liegenden Teilen des Systems aufrecht zu erhalten, so daß eine Art Fliehkraftwrkg. zustande kommt. Durch die Gruppierung der Türme u. Reaktionsräume wird ferner erreicht, daß die innen liegenden Reaktionsräume, die vorzüglich für die Rk. in Anspruch genommen werden, an der Ausstrahlung gehindert u. daher nicht übermäßig abgekühlt werden können. Dabei wird ein übermäßiges Ansteigen der Reaktionswärme in diesen Räumen durch die angewandte Aufteilung des Reaktionsraumes in eine Anzahl kleinerer Räume verhindert. Teils durch die in den innen belegenen Reaktionsräumen vor sich gehende kräftige Durchmischung, teils durch die Verhinderung der Ausstrahlung werden die Reagenzien im Inneren verhältnismäßig lange zurückgehalten, ohne daß eine hemmend auf den Vorgang in den Türmen wirkende Zugstörung eintritt. Durch die erhöhte Rk. und die in diesem Teile herrschende Temperaturerhöhung wird vielmehr eine ziemliche Saugwirkung auf die Gase ausgeübt, so daß die Wrkg. des etwa angebrachten Ventilators wesentlich unterstützt wird. Dabei wird die Oxydation mit einem Mindestmaße von Salpeter und Luft bewirkt.

Kl. 12i. Nr. 200876 vom 22/8. 1902. [31/7. 1908].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden durch Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf*

Digitized by Google

atmosphärische Luft. Dieses Verf. bezweckt die Darst. von *Salpetersäure*, bzw. von hierzu erforderlichem *Stickstoffdioxyd* aus *atmosphärischer Luft* durch Einw. elektrischer Entladungen auf diese und besteht darin, daß die Luft im Gemisch mit *explosiblen Stoffen*, Gasgemengen etc. (wie *Knallgas*, *Ätherluftgemische*) der Einw. der Elektrizität unterworfen wird. Die bei der notwendigerweise erfolgenden Explosion entwickelte Wärme bringt die Luft auf eine außerordentlich hohe Temp., u. zwar mit einer Schnelligkeit, daß zur B. schädlicher Nebenrkk. keine Zeit verbleibt; man vermeidet also die bei der B. von Nebenrkk. auftretenden Wärmeverluste und erzielt gegenüber dem bekannten Verf., nach welchem die Luft allein den elektrischen Entladungen ausgesetzt wird, eine größere Ausbeute an Stickstoffdioxyd, bzw. Salpetersäure.

Es sei hierbei noch besonders hervorgehoben, daß im Gegensatz zu dem in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1029 beschriebenen Verf. — Einwirkenlassen elektrischer Entladungen auf ein Ozonluftgemisch unter Berieselung der Elektroden mit einer zerstäubten Fl. — im vorliegenden Falle dem Gasgemisch ohne jegliche Einschränkung latente Wärme entwickelnde Stoffe beigemischt werden, d. h. ohne daß besondere Maßnahmen, wie Berieselung etc., getroffen werden.

Kl. 12o. Nr. 200334 vom 10/1. 1907. [16/7. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Cellulose.* Es wurde gefunden, daß *Cellulosesulfosäureester* hergestellt werden können, welche den Arylsulforest enthalten, wenn man auf alkalilösliche *Cellulose* Arylsulfochloride in Ggw. von Ätzalkalien einwirken läßt. Die für die Rk. erforderliche, in Alkalien, insbesondere Natron- oder Kalilauge l., hydrolisierte Cellulose kann erhalten werden, wenn man Celluloserohstoffe — wie Baumwolle, Watte, Filtrierpapier etc. — mit Chlorzink und Salzsäure oder mit Kupferoxydammoniak behandelt und die hierbei entstehenden Prodd. in geeigneter Weise isoliert. Die Darst. der neuen Ester geschieht durch Einw. eines Arylsulfochlorids auf die wss. natron- oder kalialkal. Lsgg. einer solchen alkalilöslichen Cellulose und wird zweckmäßig bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. des *p-Toluolsulfosäurecellulosesters* aus einer durch Chlorzinksalzsäure alkalisch gemachten Cellulose. Der Ester ist ein weißes, amorphes Pulver; in Kupferoxydammoniak und Chlorzinksalzsäure nahezu unl., dagegen reichlich l. in h. Eg. Läßt man eine Lsg. des Prod. in Epichlorhydrin, Chlf. oder Essigäther verdunsten, so hinterbleibt ein durchsichtiges, klares Häutchen.

Kl. 12o. Nr. 200335 vom 18/1. 1905. [16/7. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171939 vom 26/3. 1904; frühere Zus.-Pat. 176018. 176019. 181176 und 187495; C. **1907**. II. 1367.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten.* Die Neuerung in dem Verf. des Pat. 171939 sowie dessen Zusätzen 176018. 176019. 187495 u. 181176 (vergl. C. **1906**. II. 573. 1787. 1788; **1907**. I. 1002 u. **1907**. II. 1367) besteht darin, daß an Stelle der dort benutzten Verbb. hier die Homologen derselben sowie die Homologen von α-Aminoanthrachinonen verwendet werden. Aus dem durch Reduktion von *β-Methylanthrachinon* mit Zinn und Salzsäure erhältlichen *β-Methylanthranol* entsteht beim Erhitzen mit *Schwefelsäure* (62° Bé.) und Glycerin auf 145—150° das *Methylbenzanthron*, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 199°. — Das aus *1,3-Dimethylanthrachinon* (F. 159—163°) gewonnene Oxanthranol liefert *Dimethylbenzanthron*, feine, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 165°. Beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien liefern die homologen Benzanthrone Küpenfarbstoffe von wesentlich anderen, zum Teil röteren Nuancen als das Benzanthron selbst.

Digitized by Google

Kl. 12o. Nr. 200428 vom 23/8. 1906. [16/7. 1908.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 200200 vom 14/8. 1906; vgl. C. 1908. II. 552.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.* Die Abänderung des Verfahrens zur Darst. von *3-Oxy(1)thionaphthen* aus *Methylthiosalicylsäure*, deren Salzen u. Estern gemäß Patent 200200 ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der dort genannten alkal. Kondensationsmittel hier das *Dinatriumcyanamid* zur Anwendung bringt. Wegen des hohen Schmelzpunktes des Dinatriumcyanamids empfiehlt es sich, indifferente Schmelzmittel, wie Ätzalkalien, Alkalicyanide, wasserfreie Alkaliacetate, hinzuzufügen.

Kl. 12o. Nr. 200654 vom 2/3. 1906. [21/7. 1908].

Pierre Coulin, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Citralhydratreihe.* Es wurde gefunden, daß sich das *Citralhydrat* zur Darst. von Kondensationsprodd. der Citralhydratreihe eignet; besonders läßt es sich leicht mit *Aceton* und dessen Homologen in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie metallischen Oxyden u. Peroxyden, Natriumamid, Natriumäthylat, Kalium- u. Natriumhydroxyd (trocken in Pulverform oder auch in wss. Lsg. oder Erdalkalimetallhydraten, in wss. Lsg. kombinieren. Das Citralhydrat selbst kann leicht durch mäßige Einw. von SS. auf die labile dihydrodisulfonsaure Verb. des *Citrals* bereitet werden, wobei das entstandene Citralhydrat durch ein Alkali in Freiheit gesetzt wird; nach Entfernung der mit Wasserdampf flüchtigen Anteile verbleibt ein schwach gefärbtes Öl, spez. Gewicht ungefähr 0,960 bei 15°, das rohe Citralhydrat. Es kann entweder direkt verwendet werden oder nach erfolgter Reinigung durch Vakuumdestillation oder Auflösen in alkal. Sulfiten. Rein destilliert es zwischen 143—147° bei 8 mm Druck; $D.^{15}$ 0,962. Aus Citralhydrat und Aceton erhält man *Pseudojononhydrat*, $Kp._{11}$ 180—190°, $D.^{15}$ 0,960; es gibt mit SS. *Jonon*. Das aus *Methyläthylketon* und *Citralhydrat* hergestellte *Methylpseudojonon* ist ein hellgelbes Öl, $Kp._{10}$ 185°; $D.^{15}$ 0,958; mit SS. entsteht *Methyljonon*.

Kl. 30h. Nr. 200920 vom 21/11. 1906. [31/7. 1908].

Moritz Max Freund, Berlin, *Verfahren zur Herstellung reiner Lösungen der wirksamen Substanz der Nebenniere.* Man hat bereits, aber ohne vollen Erfolg, versucht, die leicht eintretende Oxydation der wirksamen Substanz der Nebenniere, $C_9H_{13}NO_3$, durch Luftabschluß, aber auch durch Einw. von Wasserstoff zu verhindern; sicherer soll dies nun dadurch erzielt werden, wenn man die wss. Lsgg., welche diese Substanz enthalten, der Einw. von *elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff* unterwirft.

Kl. 40c. Nr. 200668 vom 1/3. 1907. [28/7. 1908].

Eugène François Côte und **Paul Rambert Pierron**, Lyon, *Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Zink in flüssigem Zustand in elektrischen Öfen mit beheistem Kondensationsraum.* Die Temp., bei der die aus den Zinköfen kommenden *Dämpfe von metallischem Zink* kondensiert werden müssen, um flüssiges, zu *Barren direkt vergießbares Zink* zu erhalten, beträgt etwa 430—560°; um diese Temp. dauernd durch Beheizung des Kondensationsraumes in demselben zu erzielen, geschieht diese nun auf elektrischem Wege, indem der Kondensationsraum mittels zweier in ihm eingeführter Elektroden beheist wird, und zwar entweder dadurch, daß zwischen diesen ein Lichtbogen gebildet wird, oder eine Kohlenschicht als elektrischer Widerstand dazwischengeschaltet wird.

Schluß der Redaktion: den 3. August 1908.

Digitized by Google

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von
Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1
(Fernsprecher Amt VI 2819)
und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Soeben erschien in unserem Verlage:

Abels
Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London
in deutscher Bearbeitung von

Dr. Bernhard Pleus,
Chemiker am Militärversuchsamte.

Zweite Abteilung:

Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle.

128 Seiten groß Oktav.

Preis 4 Mark.

Früher erschien von demselben Werke:

Erste Abteilung:

Über die Fabrikation und die Zusammensetzung der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav.

Preis 2 Mark.

Sir Frederik Abel gilt als der bahnbrechendste Spreng- und Schießstofftechniker, seine grundlegenden Abhandlungen sind ihrem eigentlichen Inhalt nach aber nur sehr wenig bekannt. Und doch verdienen sie es, der Vergessenheit entzogen zu werden, denn sie bilden geradezu eine Fundgrube für den modernen Sprengstofftechniker. Über so manche Frage, die heute noch der Gegenstand des Streites für hervorragende Fachmänner ist, gibt Abel in seinen „Researches on Gun-cotton“ (Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1866 und 1867) erschöpfende Auskunft. Dr. Pleus hat es daher übernommen, Abels Arbeiten den deutschen Fachgenossen durch eine deutsche Bearbeitung zugänglicher zu machen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine
Beschreibung der Hauptmethoden,
welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. groß-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 M.

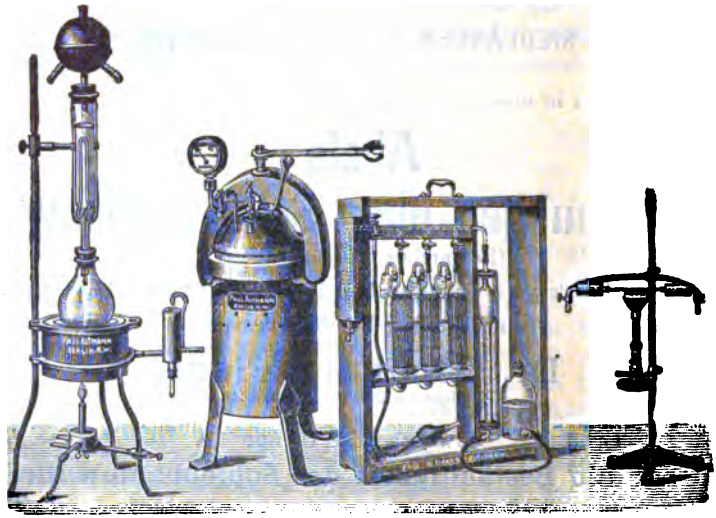
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Ersatz für Salicylsäure

zur **Konservierung Frucht-Purées gesucht.** Offerten über erprobte praktische Anwendung zu adressieren: **Bad Kreuznach,** Salinenstr. 118, **Gregor.**

[266]

Kalium, weinsteinsaures, saures (Cremor Tartari).

Ein südeuropäisches Haus beabsichtigt eine Einrichtung zur Herstellung von **Cremor tartari** und wünscht zu diesem Zwecke mit einem Fachmann in Verbindung zu treten, der als Referenzen andere Einrichtungen angeben kann, die gänzlich nach seinen Plänen und unter seiner Leitung hergestellt sind. Gefl. Offerten in deutscher Sprache unter **H. C. 4663** an **Rudolf Mosse, Hamburg** erbeten. [267]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — **Prix 2 Mark.**

Skandinavien.

Ein größeres Terrain, am schiffbaren Venern-See und direkt an der Eisenbahn gelegen, 1 km von der Stadt Venersborg, **elektrische Betriebskraft in jeder Stärke** zu mäßigem Preise erhältlich, passend zur Anlage eines großen industriellen Betriebes, steht preiswert zum Verkauf. Näheres durch **E. Thiery, Venersborg, Schweden.** [26

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

OCT 7 1908

Nr. 8.
S. 657—744.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2.
26. August.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rehnitz, Brenner 657.
Fischer (H. W.) u. Bobertag (O.), Glasthermostaten für höhere Tempp. 657.
Poda, Kryometrische Bestst. 657.
Stewart (A. W.), App. zur Best. der spezif. Induktionskapazität von organ. Fll. 658.
Kohl (M.), Viscosimeter 659.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Blackman (Ph.), Best. der DD. 659.
Salm (E.), Messungen der Affinitätsgrößen organischer SS. mit Indikatoren 659.
Seddig (M.), Temperaturabhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung 659.
Duclaux (J.), Osmot. Druck u. Brownsche Bewegung 660.
Rothmund (V.), Kritische Trübung 660.
Wohlers (H. E.), Adsorptionserscheinungen anorganischer Salze 661.
Starck (W.), Elektrochem. Stromerzeugung 661.
Guillaume (É.), Phänomene von Bose und Gesetze der Berührungselektrizität 661.
Perrin (J.), Phänomen von Bose-Guillaume und die Berührungselektrizität 662.
Fredenhagen (C.), Passivitätstheorien und Passivität von Fe, Ni und Cr 662.
Kohlrausch (F.), Elektrochem. Äquivalent des Ag 663.
Jouaust (R.), Einfluß der Temp. auf die EMK. von Cadmiumelementen 663.
Cermak (P.), Thermoelektrische Kraft und Peltiereffekt beim Übergang vom festen zum fl. Aggregatzustand 663.
Tissot (C.), Detektoren für elektrische Wellen 663.
Branly (É.), Empfindliche Detektoren 663.
Blanc (A.), Ionisierte Gase 664.
Engler (W.), Einfluß der Temp. auf radioaktive Umwandlungen 664.
Gernez (D.), Triboluminescenz von rac. Verbb. 664.

Digitized by Google

Anorganische Chemie.

Pollacci (E.), Spontane Oxydation des S und der Sulfide 664.
Griperfberg (W. S.), Anwendung von Selendampf zur Herst. lichtempfindlicher Zellen 665.
Lenher (V.) u. Hill (W. C.), Einw. von wasserfreien Chloriden auf Te und Tellurdioxyd 665.
Lenher (V.), Einheitlichkeit des Tellurs 666.
Pélabon (H.), Telluride des As u. Wi; kryoskopische Konstante des Te 667.
Grau (A.) u. Russ (F.), Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen 667.
Herrmann (K.), Brechung und Dispersion des He 668.
Parravano (N.) und Calcagni (G.), Polyphosphate 668.
Van Bemmelen (J. M.), Kieselsäuren 669.
Van Laar (J. J.), Dampfdruck von Salmiak 669.
Latschenko, Spezif. Wärmen des Schwerspats, Witherits u. des geschmolzenen Kalks 669.
James (C.), Trennung der seltenen Erden 669.
Hauser (O.) und Wirth (F.), Löslichkeitsstudien an Oxalaten der seltenen Erden 669.
Eberhard (G.), Verbreitung des Scandiums auf der Erde 670.
Wolter (L.), Zirkontetrafluorid 671.
Lorenz (R.) u. Fox (M. G.), Änderung der freien Energie bei der B. geschmolzener Schwermetallsalze 671. — Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten 671.
Rosenheim (A.) u. Garfunkel (A.), Rhodanide des dreiwert. Mo 672.
Defacqz, (E.) und Copaux (H.), Titanjodür TiJ_2 673.
Tafel (V. E.), Konstitution der Zink-Kupfer-Nickellegierungen, sowie der binären Systeme Cu-Ni, Zn-Cu, Zn-N 673.
Charpy (G.), Eisen-Kohlenstofflegierungen 674.

Organische Chemie.

Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Einw. der Metalloxyde auf die primären Alkohole 675.
Dorée (Ch.) und Gardner (J. A.), Cholestenon 676.
Forster (M. O.) und Fierz (H. E.), Allylazoimid 676.
Brunner (H.) und Rapin (A.), Hydrierung von Nitrilen 676.
Paal (C.) u. Gerum (J.), Reduktionskatalysen mit kolloidalem Pd und Pt 677.
Paal (C.) u. Roth (K.), Reduktionskatalysen mit kolloidalem Pd 678.
Sörensen (S. P. L.) u. Andersen (A. C.), Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure) 680. — Diaminodicarbonsäuren u. Oxyaminosäuren 681.
Hudson (C. S.) u. Brown (F. C.), Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers 684.
Berl (E.) und Smith jun. (W.), Ester der Cellulose 686.
Iwanow (W. N.), Rhodanselenige Säure und die Best. des Se mit ihr 687.
von Halban (H.), Scheinbare Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen 687.
Moore (F. J.) u. Woodbridge jr. (R. G.), Gefärbte Salze Schiffscher Basen 687.
Schlenk (O.), Reduktion von Phenylhydrazonen in alkal. Lsg. 688.
Hantzsch (A.), Aminoazoverbb. 689.
Vignon (L.) und Évieux, Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch aromat. Basen in Benzollsg. 690.
Deuss (J. J. B.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Thiophenol 690. — Thianthren 691.
Fromm (E.) und Wittmann (J.), Derivate des p-Nitrothiophenols 691.
Kehrmann (F.), Konstitution u. Farbe 692.
Wahl (A.), Benzoylessigester 693.
v. Braun (J.), Einw. von Bromcyan und von Br auf aromat. Derivate des Aminoacetonitrils 694. — Bromacetonitril und seine Addition an tertiäre Basen 696. — Betaincarbonsäuren und Betaincarbonsäureamide 698. — Doppeldissociation quartärer Ammoniumverbb.; Jodacetonitril 699. — Einw. von Formaldehyd auf sekundäre aromat. Amine 702. — Charakterisierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan 704. — Diphenylcadaverin 706. — Diphenylmethandimethyldihydrazin, ein Reagens zur Charakterisierung der Aldehyde 706.
Rüber (C. N.), Oxydation der Allozimtsäure 709.
Guerbet (M.), Umwandlung des Borneols in Camphol- und Isocampholsäure 710.
Schmidlin (J.), Farbloses und farbiges Triphenylmethyl 710.
Ciusa (R.) und Terni (A.), Einw. von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CHCH:CHCOR 711.
Scheiber (J.), Beckmann (E) und Wortmann (W.), N-α-Naphthylhydroxylamin 712.
Scheiber (J.) u. Brandt (P.), N-α-Naphthylaldoxime 712. — Derivate des 1,2-Aminonaphthols 713.
von Liebig (H.), Anthracenabkömmlinge 713.
v. Kostanecki (S.) u. Lampe (V.), Brasan aus Naphthalin 714.
Tswett (M.), Phäophytin und die Chlorophyllane; Phylloxanthin 714. — Krystallisierbares Chlorophyll 715. — System der sogenannten Chlorophyllderivate 715.
Wedekind (E.) und Haeussermann (J.), Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion 715.
Tanret (C.), Ergosterin und Fungisterin 716.
Hildebrandt (H.), Schwefelwasserstoffbildung aus Eiweiß und S 717.

Physiologische Chemie.

Coupin (H.), Einfluß der Ameisensäuredämpfe auf die Vegetation des Rhizopus nigricans 717.

Digitized by Google

Bottazzi (F.), Ausflußzeit des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere 717.
Carlson (A. J.) und Ryan (J. G.), Diastase im Speichel der Katze 718.
Carlson (A. J.), Greer (J. R.) u. Luckhardt (A. B.), Überschuß der Chloride in der Lymphe 718.
Carlson (A. J.), Greer (J. R.) und Becht (F. C.), Lymphtreibende Wirkung der Lymphe 718.
Fröhlich (F. W.), Thermodynamik der Muskelkontraktion 718.
Lusk (G.), Einfluß von Kälte u. mechanischer Bewegung auf die Zuckerausscheidung bei Phlorrhizinglucosurie 718. — B. von Zucker bei Phlorrhizinglucosurie nach Eingabe von Glutaminsäure 719.
Benedict (St. R.), Einfluß von Salzen und Nichtelektrolyten auf das Herz 719.
Neilson (C. H.) u. Terry (O. P.), Einfluß von KJ auf die Aktivität des Ptyalins 719.
Lillie (R. S.), Beziehungen der Ionen zu den kontraktilen Prozessen 719.
Winogradow (A. P.), Wirkung von Medikamenten auf die Gallensekretion 719.
Schatilow (P.), Nierensekretion im Lichte der Adrenalinwirkung 720.
Hale (W.) u. Fishman (C.), Ausscheidung von Bromiden durch die Nieren 720.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Beijerinck (M. W.), Milchsäuregärung in der Milch 721.
Trillat u. Sauton, Rolle der Hefen bei der Aldehydifizierung des Alkohols 721.
Abbot (J. F.) u. Life (A. C.), Galvanotropismus bei Bakterien 722.
Dunschmann (H.), Ernährung des Typhusbacillus 722.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kuttenkeuler (H.), Nahrungs- und Genußmittel 722.
Muntz u. Trillat, Sulfate im Bier 722.
Neumann (M. P.) u. Salecker (P.), Einfluß diastasereicher Malzpräparate auf die Backresultate 722.
Casadevante, HCN in Bonbons 723.

Mineralogische und geologische Chemie.

Rubens (H.), Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen 723.
Zambonini (F.), Idokrasvorkommen aus dem Susatale 723.
Erdmann (E.), Kalisalzlagerstätten 723.
Boeke (H. E.), V. von Br und J in den Kaliumsalzablagerungen 723.
Bücking (H.), Euklas im Granit vom Epprechtstein 724.
Zirkel (F.), Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg 724.
Marcusson (J.), Montanwachs 724.

Analytische Chemie.

Widemann (M.), App. zur Best. des C in Fe 724.
Sheard (L.), App. zur Extraktion von Gerbmaterialien für die Analyse 725.
Shutt (F. T.) u. Charron (A. T.), Best. von Pflanzennährstoffen in Böden 725.
Adams (G. O.) u. Kimball (A. W.), Direkte Neßlerisierung von Kjeldahldigestaten bei der Abwässeranalyse 725.
Wachsmuth (S.), Einfluß der Konzentrationen auf den Verlauf chemischer Rkk. 725.
Schoorl (N.), Mikrochemische Analyse 726.
Borrowman (G.), Feinheitsprobe bei Telluriderzen 726.
Kohn (S.), Phosphorsäuretitration in Superphosphatlsgg. 726.
Schucht (L.), Phosphorsäuretitration in Superphosphatlsgg. 726.
Woy (R.), Handelsanalyse des Natriumsulfats 726.
Blacher (C.) u. Jacoby (J.), Maßanalytische Best. der Erdalkalisalze durch Kaliumstearat und Phenolphthalein 726.
Jatar (S. B.), Volumetr. Best. von Fe u. Cr mit Titanesquichlorid 727.
Svensson (C.), Best. von Wo, Cr etc. im Stahl 727.
Hinrichsen (F. W.) u. Wolter (L.), Best. von Wo und Cr im Stahl 728.
Pozzi-Escot (E.), Analytische Chemie von Co und Ni 728. — Nachweis der Saccharose 729.
Peset (J.), Elektrolytische Best. des Bi 728.
Lyons (A. B.), Herst. von alkohol. Fll. 728.
Blondeau (A.), Gewichtsalkoholometrie 728.
Repiton (F.), Nachweis freier SS. in organ. Fll. 729.
Matthaiopoulos (G. Th.), Äquivalentgewicht des Caseins 729.
Liverseege (J. F.), Milchverfälschungen 729.
Vandam (L.), Best. von Essenzen in Likören 729.
Boes (J.), Grenzwerte der Samosweine 730.
Reichardt (C. J.), Arzneimittelharne und Goldlösung 730.
Schell (E.), Filtermethode u. Schüttelmethode 730.
Richardson (F. W.) und Bowen (J. L.), Analyse von Terpentinöl 730.
Coste (J. H.), Prüfung von Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln 731.

Technische Chemie.

Barnes (H. T.), Temperaturmessung in der Technik 732.
Pritchard (P. M.), Dampferzeugung 732.
Crispo (D.), Natriumcarbonat 732.
Hartmann (G. E.), Kalkofen 732.
Levy (D. M.), Eisen, Kohlenstoff und Schwefel 732.
Bengough (G. D.) und Hudson (O. F.), Heißbearbeitung von Münzmetall 733.
Stockmeier (H.), Metallbearbeitung 733.
Fouquet (G.), Kolloide und die Zuckerfabrikation 733.
Pokorný (J.), Aufenthaltsdauer des Saftes auf der Verdampfstation 734.
Bornemann (G.), Fettindustrie etc. 734.

Digitized by Google

Mabery (Ch. F.) und Mathews (J. H.), Viscosität und Schmierfähigkeit 734.
Chauvin, Joulin und Canu, Fruchtsäfte und alkoholische Fruchtextrakte 735.
Jaubert (G. F.), Photographie in Farben 736.
Lüppo-Cramer, Carey Leasche Photohaloide 736.
Schinzel (K.), Katachromie 736.
Jeancard (P.) u. Satie (C.), Riechstoffe 736.
Parr (S. W.) und Wheeler (W. F.), Verschlechterung von Kohlen 736.
Andés (L. E.), Lederappreturen 736.

Patente.

Riedel (J. D.), Wasserhaltige Aluminatsilicate oder künstl. Zeolithe 737*.
Gebr. Siemens & Co., Poröses Bariumoxyd 737*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, 3-Oxy(1)thionaphthen 737*.
Hesse (A.), Magnesiumverb. von Pinenchlorhydrat 738*.
Metzner & Otto, Veilchenriechstoffe 738*.
Lederer (L.), Acetylierung von Cellulose 738*.
Stetefeld (R.), Homogene feste Kältemischungen 738*.
Erdmann (H.), Abscheidung des N aus Gasgemischen 739*.
Thiel (O.), Gewinnung von Eisen im Herdofen 739*.
Betts (A. G.), Elektrischer Ofen 739*.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Dem Pyrogallol entsprechendes Gallocyanin 740*.
de Stucklé (H. W.), Verf., um Hydratwasser enthaltendes Schwefelzink etc. lichtunempfindlich und wetterbeständig zu machen 740*.
Fehringer (M.), Harz-Caseinlack 740*.
Kugel (K.), Verf., um Generatorgas glühsicher zu machen 740*.
Otto (C.) & Comp., Abscheidung von Cyan etc. aus Gasgemengen 741*.
Sauton (B.), Kautschukähnliche Massen 741*.
Neufeld (R.), Kautschukersatz 741*.
Fölsing (J.), Bleichen von Rohkautschuk 741*.
The Castner Kellner Alkali Company limited, Behandlung von sulfidischen Mischerzen mit Cl 741*.
Günther (E.) u. Franke (R.), Aufarbeitung der bei der Elektrolyse von Kupfernickelstein abfallenden faulen Laugen 742*.
Knipp (Ch. T.), Reinigung von Metallen mittels elektrischer Erhitzung 742*.
Sackur (H.), Elektrolysiertrommel 742*.
Garternicht (R.) und Garternicht (Th.), Selbsttätiges Ansaugen von Gasgemischen und Verdrängen derselben in ein Absorptions- und Sammelgefäß 742*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Kupferbromid-Verstärker 742*.
General Cement Company lim., Schlackenzement 743*.
Klopfer (F. A. V.), Stärke und Kleber aus Weizenmehl 743*.

Bibliographie 743.

Namenregister.

Abbot, J. F. 722.
Adams, G. O. 725.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 742.
Andersen, A. C. 680. 681.
Andés, L. E. 736.
Barnes, H. T. 732.
Becht, F. C. 718.
Beckmann, E. 712.
Beijerinck, M. W. 721.
Benedict, St. R. 719.
Bengough, G. D. 733.
Berl, E. 686.
Betts, A. G. 739.
Blacher, C. 726.
Blackman, Ph. 659.
Blanc, A. 664.
Blondeau, A. 728.
Bobertag, O. 657.
Boeke, H. E. 723.
Boes, J. 730.
Bornemann, G. 734.
Borrowman, G. 726.
Bottazzi, F. 717.
Bowen, J. L. 730.
Brandt, P. 712. 713.
Branly, É. 663.
v. Braun, J. 694. 696. 698. 699. 702. 704. 706.
Brown, F. C. 684.
Brunner, H. 676.
Bücking, H. 724.
Calcagni, G. 668.
Canu 735.
Carlson, A. J. 718.
Casadevante 723.
Cermak, P. 663.
Charpy, G. 674.
Charron, A. T. 725.
Ciusa, R. 711.
Copaux, H. 673.
Coste, J. H. 731.
Coupin, H. 717.
Crispo, D. 732.
Defacqz, E. 673.
Deuss, J. J. B. 690. 691.
Dorée, Ch. 676.
Duclaux, J. 660.
Dunschmann, H. 722.
Eberhard, G. 670.
Engler, W. 664.
Erdmann, E. 723.
Erdmann, H. 739.
Évieux 690.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. 740.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 737.
Fehringer, M. 740.
Fiers, H. E. 676.
Fischer, H. W. 657.
Fishman, C. 720.
Fölsing, J. 741.
Forster, M. O. 676.
Fouquet, G. 733.
Fox, M. G. 671.
Franke, R. 742.
Fredenhagen, C. 662.
Fröhlich, F. W. 718.
Fromm, E. 691.
Gardner, J. A. 676.
Garfunkel, A. 672.
Garternicht, R. 742.
Garternicht, Th. 742.
General Cement Company lim. 742.
Gernez, D. 664.
Gerum, J. 677.
Grau, A. 667.
Greer, J. R. 718.
Gripenberg, W. S. 665.
Günther, E. 742.
Guerbet, M. 710.
Guillaume, É. 661.
Haeussermann, J. 715.
von Halban, H. 687.
Hale, W. 720.
Hantzsch, A. 689.
Hartmann, G. E. 732.
Hauser, O. 669.
Herrmann, K. 668.
Hesse, A. 738.
Hildebrandt, H. 717.
Hill, W. C. 666.
Hinrichsen, F. W. 728.
Hudson, C. S. 684.
Hudson, O. F. 733.
Iwanow, W. N. 687.
Jacoby, J. 726.
James, C. 669.
Jatar, S. B. 727.
Jaubert, G. F. 736.
Jeancard, P. 736.
Jouaust, R. 663.
Joulin, Ch. 735.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 8.** **26. August.**

Apparate.

Rehnitz, *Neue Brenner. Der Universalbrenner Rehnitz* (D.R.G.M. 273155) ähnelt in seiner Konstitution dem Teclubrenner, besitzt vor diesem den Vorteil, daß eine möglichst geringe Reibung des Gases an den Ausströmungsdüsen u. Regulier-vorrichtungen vorhanden ist. Die Luftregulierung geschieht von der Seite. Der Brenner ist leicht zu reinigen. *Der Gebläsebrenner* mit Stativ und Gebläseaufsatz (D.R.G.M. 282173) hat den Vorteil, daß Bunsenbrenner, Gebläselampe und Stativ zusammen verbunden sind. Das Übergehen zur Gebläselampe aus der Bunsenlampe wird dadurch bewirkt, daß man den *Gebläseaufsatz* (D.R.G.M. 282173) mit dem Gebläseschlauch verbindet und durch einen Hebel die Gaszufuhr regelt. Der Gebläse-aufsatz besteht aus einer dem Brenner aufsetzbaren Kappe mit seitlich angesetztem Rohr, welches es ermöglicht, Luft in den Flammenkegel einzuleiten. (Chem.-Ztg. **32**. 698. 22/7.) BRAHM.

H. W. Fischer und **O. Bobertag**, *Glasthermostaten für höhere Temperaturen.* Als Thermostaten für Temperaturen über 100° eignen sich große, mit Paraffin gefüllte Bechergläser, die durch eine in einem Jenaer Glasrohr befindliche Kryptol-patrone elektrolytisch geheizt werden. Für Temperaturen unter 100° dienen eben solche Bechergläser, die mit W. gefüllt werden. Die Heizung erfolgt durch einen kontinuierlichen Strom von heißem W., welches vor dem Eintritt in den Thermo-staten eine mit einem gwöhnlichen Thermoregulator versehene Heizschlange passiert. Der Wasserstrom wird durch einen sinnreichen Niveauregulator konstant gehalten. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus den der Abhandlung beigegebenen Ab-bildungen zu ersehen. Die Temperaturkonstanz beträgt bei guter Rührung der Fl. $\pm 0{,}1°$. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 375—76. 10/7. [20/6.] Breslau.) SACKUR.

Poda, *Zur Praxis der kryometrischen Bestimmungen.* Die Bezeichnung *Kryo-meter* ist, da es sich um einen App. zu quantitativen Messungen handelt, zutreffen-der als die Bezeichnung *Kryoskop.* — Der Vf. konstruierte ein für die Bedürfnisse der analytischen Praxis bestimmtes, transportables u. mit geringen Substanzmengen und rasch arbeitendes Kryometer, das besonders zur *Unters. von Mineralwasser an der Quelle* verwendbar ist, und dessen Resultate recht gut mit denen der Präzisions-kryoskope übereinstimmen. — Die Isolierung. Das Gefriergefäß *A* (Fig. 19) ist ein doppelwandiger Rundkolben aus starkem Glase, der innere Raum faßt bis zum Halse etwas über 80 ccm; die äußere Wand ist mittels starkwandiger Röhre und Druckschlauch mit Niveaugefäß *B* verbunden. Der 5 mm starke Zwischenraum zwischen den Wänden wird nach Bedarf mit Hg gefüllt und dadurch eine gute Wärmeleitung zwischen Kältebad und Gefrierfl. hergestellt; durch Senken wird evakuiert und dadurch die Einw. des Kältebades plötzlich ausgeschaltet. — Der Rührer. In den dreifach durchbohrten Korkstopfen des Gefriergefäßes ist in der zentralen Bohrung eine Metallhülse eingetrieben, in welcher der Rührer angebracht

Digitized by Google

ist; in der zweiten Bohrung steckt das BECKMANNsche Thermometer, die dritte größere verschließbare Öffnung dient zum Hineinlassen von Lsg., Substanz oder Eisstücken. Der Rotationsrührer *R*, ein in seinem oberen Teil aus Ni, im unteren aus Pt hergestellter Draht, ist unten abgeplattet, aufgebogen und wie eine Schiffsschraube verbogen, er rotiert leicht um seine Achse, ohne Thermometer und Glaswand zu streifen, angetrieben durch einen Motor, welcher mit ihm durch die Winkelkuppelung *K*, einen starkwandigen Kautschukschlauch mit enger Öffnung, in Verb. steht. Die Gebrauchsanordnung für den App. ist im Original angegeben, ebenso die Wärmekapazität des App. ($r = 9{,}30$), die der Lsg. ($R = 80$), $K = 0{,}0145$, die zu vernachlässigende Korrektur für die Eisausscheidung während des Gefrierens und der durch Einw. der Umgebung verursachte Fehler, sowie Resultate, die mit einem Elektrolyt (KCl) und einem Nichtelektrolyt (Saccharose) erhalten wurden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1066—69. 22/5. [13/4.].) BLOCH.

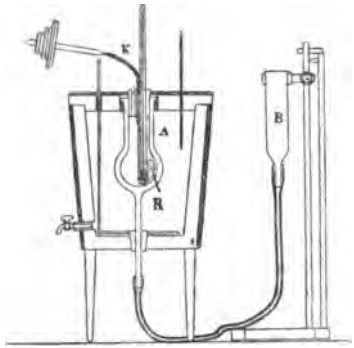


Fig. 19.

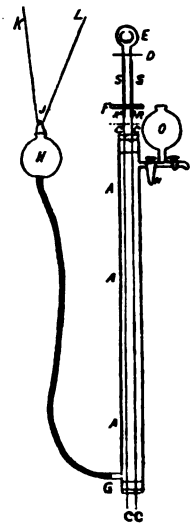


Fig. 20.

Alfred Walter Stewart, *Ein Apparat zur Bestimmung der spezifischen Induktionskapazität von organischen Flüssigkeiten.* Die sogenannte Trogmethode DRUDES zur Best. von *Dielektrizitätskonstanten* ist unbequem, weil sie eine große Menge Fl. erfordert, ferner weil es schwierig ist, den großen App. auf konstanter Temperatur zu erhalten, und dann, weil der Kontakt zwischen der beweglichen Brücke und den Drähten des sekundären Stromkreises meist unvollkommen ist. In dem in Fig. 20 wiedergegebenen App. sind diese Nachteile vermieden: Der Trog ist hier durch ein vertikales Rohr *AA* ersetzt, das leicht mit einem Kühlmantel zum Konstanthalten der Temperatur versehen werden kann. Durch dieses Rohr gehen die beiden parallelen Drähte *CC*, die etwa 1 cm voneinander entfernt sind u. in den Nickelröhren *SS* enden. An *SS* schließt sich der sekundäre Stromkreis des Erregers *E*, *D* ist die übliche Brücke und *F* das Vakuumrohr. Das mit einer Eichung versehene Rohr *AA* kann durch G von dem Quecksilberreservoir H aus mit Quecksilber gefüllt werden. *KJL* ist eine einfache Vorrichtung, um das Quecksilberniveau in *H* u. *AA* durch Heben und Senken von *H* scharf regulieren zu können. *N* ist ein Hahn, der das Meßrohr mit dem Reservoir *O* für die zu untersuchende Fl. verbindet. (Will man nicht nur Fll., sondern auch Gase untersuchen, so verwendet man statt des Hahnes *N* einen Zweigweghahn.)

Der Gebrauch des App. ergibt sich aus der Beschreibung: Man hebt das Hg so weit, daß es bei offenem Hahn *N* das Gefäß *O* nahezu füllt, bringt dann die Fl.,

Digitized by Google

deren DE. man bestimmen will, nach *O* u. von da durch Senken des Quecksilbers in das geeichte Meßrohr *AA*. Sonst verfährt man wie bei DRUDEs App., nur daß man statt mit der üblichen Drahtbrücke, durch Heben und Senken des Niveaurohres *H* auf die Maxima, resp. Minima des Leuchtens der Vakuumröhre *F* einstellt und dann an der Skala des Rohres *AA* die Entfernung von *F* abliest. Sind eine Reihe von Messungen vorzunehmen, so ist es vorteilhaft, den App. zuerst mit den von DRUDE empfohlenen Gemischen von bekannter DE. zu eichen und eine Kaibrierungskurve: Skalenteile, DE. zu zeichnen. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 124. [18/5.*]; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1062—64. Juni. London. Univ. College, Organic. Chem. Lab.) BRILL.

Max Kohl, *Viscosimeter nach Engler mit konstantem Niveau.* Durch das Konstanthalten des Niveaus wird erreicht, daß die zu prüfende Fl. während der ganzen Versuchsdauer unter gleichem Druck ausfließt. Die Prüfung der Viscosität erfolgt in der Weise, daß die Zeit gemessen wird, in welcher bei der betreffenden Temp. eine gewisse in einem Meßglase aufgefangene Flüssigkeitsmenge ausgeflossen ist. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen wird die Ersatzflüssigkeit auf eine etwas höhere Temp. vorgewärmt, als die Fl. des Viscosimeterkessels zeigt. Die Vorwärmung erfolgt mit Petroleum- oder Gasbrennern, wobei die richtige Temp. durch einen Wärmeregulator selbsttätig eingestellt wird. Der App. ist geeignet für die genaue Messung bei Ölen etc., besonders aber von *Gelatinelgg.* Abbildung siehe Original. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 342—43. 15/7.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philip Blackman, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Dampfdichte.* (Nachtrag zu Teil III.) Erläuterung zu früher (vgl. S. 2) aufgestellten Gleichungen, die zur Ermittlung der Menge der Komponenten eines Gemisches durch DD.-Best. dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2487—88. 11/7. [25/6.] London N. E. HACKNEY Technical Inst.) JOST.

Eduard Salm, *Messungen der Affinitätsgrößen organischer Säuren mit Hilfe von Indicatoren.* Der Zweck vorliegender Arbeit ist, auf Grund eines ausgedehnten Versuchsmaterials die Brauchbarkeit der *Indicatorenmethode zu genauen Affinitätsmessungen* zu beweisen. Die Best. der Dissoziationskonstanten nach der Indicatorenmethode liefert Resultate, welche mit den Messungsergebnissen nach anderen Verff. übereinstimmen. Bei den Affinitätsmessungen von 68 organischen SS. zeigten sich nur in wenigen Fällen erhebliche Differenzen gegenüber den *Leitfähigkeitsmessungen*, so z. B. bei der Benzoesäure, wo aber auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Beobachter unter sich stark differieren. Die ersten Glieder der ein- und zweibasischen SS. der Fettreihe zeigen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz, welche nicht, wie früher mehrfach angenommen, auf sekundäre Ursachen — chemische Veränderungen der Lgg. durch die platinierten Elektroden — zurückgeführt werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 89—108. 9/6. [Jan.] Aachen. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

M. Seddig, *Über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Molekularbewegung.* Das Referat in der Naturw. Rundsch. enthält Angaben über die Geschichte und das Wesen der BROWNschen Bewegung, die man neuerdings allgemein als die Folge der Vibrationen der Flüssigkeitsmolekeln ansieht. Je kleiner die suspendierten Teilchen sind, desto wahrscheinlicher ist eine Ungleich-

Digitized by Google

mäßigkeit in der Stoßwirkung der umgebenden Flüssigkeitsmolekeln. Der Vf. beobachtet an einem Präparat seit 2 Jahren keine Änderung der Bewegungsintensität. Als suspendiertes Material benutzt der Vf. Zinnoberpulver. — Nach EINSTEIN muß — auf Grund von molekularkinetischen Betrachtungen — für ein bestimmtes Zeitintervall unter sonst gleichen Verhältnissen die Entfernung zwischen Anfangs- und Endlage proportional dem Ausdruck $\sqrt{\frac{T}{k}}$ sein, wo T die absolute Temp., k der Reibungskoeffizient der Fl. ist. Der Vf. prüft das Gesetz experimentell, indem er die Bilder eines lichtstarken Ultramikroskopes während zweier Lichtblitze, die in einem Intervall von 0,1 Sekunde einander folgen, photographiert. Dieselbe Suspension wird bei verschiedenen Tempp. benutzt. Die Suspensionen werden durch eine kleine Pt-Schleife elektrisch geheizt; die Temp. wird durch ein Thermoelement bestimmt. Die ultramikr. Momentaufnahmen geschahen mit einer 1675-fachen linearen Vergrößerung; zur Messung werden die Platten in 20-facher Größe projiziert. Die Resultate der Messungen sind fast 6% größer als die berechneten. Die suspendierten Teilchen werden augenscheinlich durch Wärmestrahlung stärker erwärmt als die Fl., so daß die Angaben des Thermoelements zu niedrig sind. Trotz dieser — erklärbaren — Abweichung sind die Verss. eine direkte, experimentelle Bestätigung der jetzt fast allgemein angenommenen Anschauungen einer *kinetischen Wärmetheorie der Flüssigkeiten*. (Physikal. Ztschr. **9**. 465—68. 15/7.; Naturw. Rundsch. **23**. 377—79. 23/7. [Mai.] Marburg i. H. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Jacques Duclaux, *Osmotischer Druck und Brownsche Bewegung*. Es ist zweifellos, daß auch kolloidale Lsgg. einen osmotischen Druck besitzen. Zu seiner Erklärung ist von verschiedenen Seiten die kinetische Theorie benutzt worden, mit dem Erfolge, daß zwischen den gefundenen u. berechneten Werten für den osmotischen Druck wenigstens eine ungefähre Übereintimmung erzielt wurde. Die vorzügliche Übereinstimmung, die PERRIN kürzlich erhalten (S. 3), ist nicht beweisend, weil man gegen dessen Überlegungen einige Einwendungen erheben kann (vergl. Original). Die kinetische Theorie vernachlässigt aber die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen. Der Vf. stellt daher die Hypothese auf, daß der osmotische Druck einer kolloidalen Lösung gerade so groß ist, wie der einer Elektrolytlsg., die die gleiche Anzahl Ladungen in Form von Ionen enthält. Zur Berechnung dieser Ladungen mißt man die Leitfähigkeit einer kolloidalen Lsg. und subtrahiert die Leitfähigkeit der Lsg., die durch Kolloidfiltration von den Kolloidteilchen befreit ist. Verss. mit *Eisenhydroxyd* ergaben eine Übereinstimmung wenigstens der Größenordnung nach. Die berechneten und die gefundenen Werte für den osmotischen Druck stehen stets in einem Verhältnis zwischen 1 u. 0,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 131—34. [13/7*.].) SACKUR.

V. Rothmund, *Studien über kritische Trübung*. Es wurde nachgewiesen, daß die kritische Trübung bei Mischungen von *Wasser* mit *Buttersäure* durch zugesetzte dritte Stoffe eine Beeinflussung, u. zwar je nach der Natur des zugesetzten Stoffes eine Vermehrung oder Verminderung erfährt. Dieser Einfluß ist jedoch keine Salzwrkg., sondern es tritt z. B. auch bei Traubenzucker ein fast vollständiges Verschwinden der Trübung ein, während umgekehrt ein Zusatz von Naphtbalin die Trübung sehr stark erhöht. Ein Parallelismus mit der Fällung der Kolloide durch Salze besteht nicht. Der starke Temperaturkoeffizient der inneren Reibung, der ein Charakteristikum der kritischen Gegend ist, findet sich auch hier, u. zwar bei allen untersuchten ternären Mischungen in ungefähr gleichem Betrage wie bei der binären Mischung. Also ist das Verschwinden der kritischen Trübung nicht not-

Digitized by Google

wendig mit dem Verschwinden der Eigentümlichkeiten des kritischen Zustandes überhaupt verbunden und scheint eher auf optischen Ursachen zu beruhen.

Die Erscheinungen wurden an der Hand der DONNANschen Theorie über die Ursache der kritischen Trübung diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 54—82. 9/6. [März.] Prag. Physik.-chem. Inst. der deutschen Univ.) LEIMBACH.

H. E. Wohlers, *Über Adsorptionserscheinungen anorganischer Salze.* Wässerige Reagenzien geben mit den von *Bariumsulfat* adsorbierten Stoffen keine Rkk.; Rkk., die die Salze im festen Zustand zeigen, behalten sie dagegen im adsorbierten bei ($KMnO_4$ geht beim Glühen in MnO_2, $FeCl_3$ in Fe_2O_3, rotes Kobaltsulfat beim Trocknen in blaues über). Die Adsorptionsfähigkeit ist von Kristallform u. Struktur des adsorbierten Stoffes unabhängig (wie Bariumsulfat adsorbiert auch *Strontiumsulfat* $KMnO_4$, *Calciumoxalat* Eisenrhodanat, während Calciumsulfat, Bleisulfat und Silberchlorid $KMnO_4$ nicht adsorbieren). Das Ausbleiben der chemischen Rkk. in wss. Lsg. beruht wahrscheinlich nicht auf einer durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorgerufenen Löslichkeitsverringerung des adsorbierten Stoffes [z. B. bei Kaliumpermanganat (Bariumsulfat absorbiert weniger als 0,1%) müßte die Löslichkeitsverminderung gegenüber wss. SO_2-Lsg. mindestens das 10^{-80}-fache betragen, was höchst unwahrscheinlich ist]. Da nach Verss. des Vf. die Adsorption nicht von der Art der Fällung abhängig ist, kann der adsorbierte Stoff auch nicht durch eine undurchlässige Haut vor der Einw. des Lösungsmittels geschützt sein. Dagegen lassen sich die beobachteten Erscheinungen rein chemisch durch die Annahme erklären, daß der adsorbierte Stoff und das Adsorptionsmittel zu einer komplexen chemischen Verb. zusammentreten, die diese Rkk. in wss. Lsg. nicht zeigt, wohl aber beim Erhitzen sich verändert. Gestützt wird diese Hypothese durch den Befund von GLASSNER und SUIDA (LIEBIGs Ann. **357**. 95; C. **1907**. II. 1995), daß auch die Adsorption zwischen Kohle u. Farbstoff nicht auf eine rein physikalische Erscheinung zurückzuführen ist. (Ztsch. f. anorg. Ch. **59**. 203—12. 25/7. [2/6.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Phil. Abt.) GROSCHUFF.

W. Starck, *Die neuesten Fortschritte der elektrochemischen Stromerzeugung.* Verbesserung an Kohle- u. Zinkelektroden werden an der Hand der Patentschriften zusammengestellt, ebenso Vorschläge zur Verbesserung der Depolarisationsmasse. Die übrigen Patente beziehen sich größtenteils auf Trockenelemente. Wenige Arbeiten beziehen sich auf Normalelemente. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 75—78. Juli.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edouard Guillaume, *Die Phänomene von Bose und die Gesetze der Berührungselektrisität.* J. C. BOSE hat folgende Erscheinung beschrieben (Journ. de physique [4] **1**. 481. 1902): Dreht man einen Metallfaden heftig im Innern eines Elektrolyten, so beobachtet man an einem ballistischen Galvanometer einen Ausschlag. Dreht man den Draht mehrere Male hintereinander, so werden die Ausschläge schwächer, nach einiger Zeit der Ruhe tritt jedoch eine Erholung ein. Die Verss. des Vf. beweisen, daß vollkommen reine *Metalldrähte*, die im Elektrolyten nicht angegriffen werden, diese Erscheinung nicht zeigen. Zum Zustandekommen des Stromes ist die Anwesenheit einer Haut notwendig, die sich in der Erholungszeit neu bildet. Auch an nicht angreifbaren Metallen, wie Platin oder Silber, kann man die Erscheinung hervorrufen, wenn man sie mit einer dünnen Schicht von z. B. Kaolin oder Jodsilber überzieht. Die relative Größe und das Vorzeichen des entstehenden Stromes folgt denselben Beziehungen, die PERRIN für die elektrische Osmose festgestellt hat, d. h. $H^{\cdot}$- u. OH'-Ionen rufen Ströme von entgegengesetztem Vorzeichen hervor, und ihre Wrkg. wird durch mehrwertige entgegengesetzt geladenen Ionen

Digitized by Google

vermindert. Das Bosesche Phänomen hat also mit den Eigenschaften der lebenden Materie nichts zu tun. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 53—55. [6/7.*].) Sackur.

Jean Perrin, *Das Phänomen von Bose-Guillaume und die Berührungselektrizität.* (Vergl. vorst. Ref.) Guillaume hat das Phänomen von Bose auf Erscheinungen zurückgeführt, die der Vf. früher beobachtet hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1388; **137**. 513. 564; C. **1903**. II. 175. 1047. 1102). Zur Erklärung kann man annehmen, daß die den Draht umhüllende schwammige Haut sich längs ihrer großen Oberfläche auflädt, u. daß dadurch eine elektrische Doppelschicht entsteht. Durch die Torsion des Drahtes wird das elektrische Gleichgewicht gestört, und es entsteht ein Stromstoß, dessen Richtung und Stärke eben durch die Ladung der Doppelschicht bedingt wird. Die Erscheinung ähnelt den elektromotorischen Vorgängen bei der Filtration von Elektrolyten durch poröse Diaphragmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 55—56. [6/7.*].) Sackur.

C. Fredenhagen, *Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Passivitätstheorien und neue Beobachtungen über die Passivität von Eisen, Nickel und Chrom.* Es werden die Wertigkeitstheorien, die Oxydtheorie und die Reaktionsgeschwindigkeitstheorien der Passivität im Anschluß an die Literatur besprochen und dann experimentelle Verss. an *Eisen-*, *Nickel-* und *Chromelektroden* beschrieben, welche die *Gasbeladungstheorie* in einigen Konsequenzen u. besonders in solchen Punkten prüfen sollen, wo die anderen Passivitätstheorien zu einander entgegengesetzten Folgerungen führen.

Das Ergebnis der Untersuchung wird dahin zusammengefaßt: Die Wertigkeitstheorien sind unhaltbar. Die Oxydtheorie wird einer ganzen Reihe von Tatsachen nicht gerecht und kann wohl zugunsten der Gasbeladungstheorie aufgegeben werden, die auch der Auffassung Faradays viel näher kommt als die Oxydtheorie. Es ist zweifellos, daß es sich bei den Passivitätserscheinungen um Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene handelt, bei denen die Geschwindigkeit der Rk. zwischen den passivierbaren Metallen und dem Sauerstoff die ausschlaggebende Rolle spielt. Der passive Zustand tritt ein, sobald sich die Sauerstoffpolarisation gleichmäßig über die ganze Oberfläche der Elektrode ausbreitet. Auch im passiven Zustand sind die Metalle nicht völlig unangreifbar, sondern werden in dem Grade angegriffen, in dem die Rk. zwischen den Metallen u. Sauerstoff auch in diesem Zustande noch erfolgt. Der passive Zustand verschwindet, sobald die Sauerstoff verbrauchenden Vorgänge die Sauerstoff liefernden zu überwiegen beginnen. Der bei einigen Metallen deutlich ausgesprochene sprunghafte Charakter des Überganges aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt entspricht dem Übergang des inhomogenen Polarisationszustandes einer sich auflösenden aktiven Elektrode in eine die Elektrodenoberfläche gleichmäßig bedeckende zusammenhängende Gasbeladung u. ist weiter eine Folge der sich gegenseitig beeinflussenden Geschwindigkeiten der an der Elektrode nebeneinander erfolgenden Rkk. Für den Eintritt der Passivierung und Aktivierung sind Reaktionsgeschwindigkeiten maßgebend, und es ist daher erklärlich, daß weder eine strenge Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuchsresultate, noch ein Zusammenfallen der Passivierungs- u. Aktivierungspotentiale vorhanden ist, sowie auch, daß diese Potentiale durch eine geringe Temperaturerhöhung stark nach der anodischen Seite verschoben werden.

Wenn man den Namen „Passivität" beibehalten will, so erscheint es Vf. zweckmäßig, ihn für solche Erscheinungen zu reservieren, welche durch Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene verursacht werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 1—47. 9/6. [Anfang März.] Leipzig. Theoret.-physik. Inst.) Leimbach.

Digitized by Google

Friedr. Kohlrausch, *Über das von F. und W. Kohlrausch bestimmte elektrochemische Äquivalent des Silbers, insbesondere mit Rücksicht auf die sogenannte Anodenflüssigkeit.* F. und W. KOHLRAUSCH hatten in ihren Verss. aus den Jahren 1881 und 1883 für das elektrochemische Äquivalent im Mittel den Wert 0,01183 g Ag/c. g. s.-Einheiten gefunden. Die neueren Unterss. über die Genauigkeit des Silbervoltameters könnten jedoch Bedenken gegen die Genauigkeit dieser Zahl erwecken, besonders mit Berücksichtigung der Störungen, die infolge der Einw. des Luftsauerstoffs auf die Anode eintreten können. Das früher benutzte Voltameter wurde daher mit einer Reihe von sorgfältig nach den neuesten Erfahrungen konstruierten Tiegelvoltametern verschiedener Größe in ein und demselben Stromkreis verglichen. Die gefundenen Abweichungen betrugen jedoch höchstens $^1/_{500}$%, so daß das alte Resultat nicht merklich korrigiert zu werden braucht. (Ann. der Physik [4] **26**. 580—96. 7/7. [13/6.] Marburg. Physik. Inst.) SACKUR.

R. Jouaust, *Einfluß der Temperatur auf die elektromotorische Kraft von Cadmiumelementen.* JÄGER u. LINDECK haben eine Formel für die Temperaturabhängigkeit des Cadmiumnormalelementes zwischen 0 und 20° gegeben. Neuere Verss. haben dem Vf. gezeigt, daß für Elemente mit einem 12,5%igen Amalgam der Temperaturkoeffizient $^1/_{10000}$ kleiner ist als nach der Formel von JÄGER und LINDECK. Mit einem 10%igen Amalgam erhält man, besonders oberhalb 10° keine gut konstanten Werte. Eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus, die Annahme zweier verschiedener Phasen im Amalgam erscheint ausgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 42—43. [6/7.*].) SACKUR.

Paul Cermak, *Thermoelektrische Kraft und Peltiereffekt beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ann. der Physik [4] **24**. 351; C. **1908**. I. 328) wurden die thermoelektrischen Kräfte der Metalle *Blei*, *Cadmium*, *Quecksilber*, *Zinn*, *Akkumulatorenlot* gegen *Konstantan* in so weiten Temperaturgrenzen bestimmt, daß das erstgenannte Metall über seinen F. erhitzt, bezw. Hg unter denselben abgekühlt wurde. Es ergab sich, daß die Kurve EMK.-Temperaturdifferenz am F. keinen Knickpunkt und keine Unstetigkeit aufweist, daß also der Aggregatzustand für die thermoelektrische Kraft eines Metalles ohne Einfluß zu sein scheint. Das Gleiche wurde für den calorimetrisch bestimmten Peltiereffekt gefunden. (Ann. der Physik [4] **26**. 521—31. 7/7. [2/5.*] Prag. Physik. Inst. der Deutschen Univ.) SACKUR.

C. Tissot, *Über die Verwendung empfindlicher Detektoren für elektrische Wellen, die auf thermoelektrischen Erscheinungen beruhen.* Man kann Detektoren aus festen Körpern konstruieren, die ohne einen Hilfsstrom funktionieren. Daher ist es ausgeschlossen, daß ihre Wirksamkeit auf einer Widerstandsänderung beruht. Die Ursache ihres Ansprechens ist vielmehr in einer thermo-elektrischen Kraft zu suchen, die beim Auftreffen der elektrischen Wellen erzeugt wird. Dementsprechend sind diese Detektoren auch um so empfindlicher, je weiter die sich berührenden Stoffe in der thermoelektrischen Spannungsreihe voneinander entfernt sind, und je kleiner ihre Berührungsstelle ist. Die besten Erfolge wurden bei der Kombination von *Pyrit*, *Pyrolusit* oder *Kupfersulfid* mit irgend einem Metalle erzielt. Die Empfindlichkeit dieser Detektoren ist der der besten elektrolytischen App. zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 37—39. 6/7.*) SACKUR.

Edouard Branly, *Bemerkung zu der Abhandlung von Tissot: Über die Verwendung empfindlicher Detektoren für elektrische Wellen, die auf thermoelektrischen Erscheinungen beruhen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Vf. hat in seinem Laboratorium

Digitized by Google

schon seit längerer Zeit Detektoren aus *Tellur-Stahl* und ähnlichen Kombinationen benutzt, allerdings ohne die Wirksamkeit thermoelektrischer Erscheinungen anzunehmen. Das Tellur oder das Tellurid hatte die Form eines Dreifußes, der auf einer polierten Stahlplatte ruht. Auch mit Stahl auf Stahl kann man einen solchen, allerdings viel unempfindlicheren Detektor konstruieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 124—25. [13/7.*].) SACKUR.

A. Blanc, *Untersuchungen über ionisierte Gase.* Der Vf. hat die Beweglichkeiten der positven und negativen Ionen in ionisierten Gasen nach einer Methode von RUTHERFORD untersucht, und zwar in Gemischen von Kohlensäure mit Wasserstoff u. Luft bei verschiedenen Partialdrucken. Es ergab sich, daß in allen Fällen die reziproken Werte der Beweglichkeiten beider Ionengattungen linear mit wachsendem Druck abnehmen. Erzeugt man Ionen in Kohlensäure und vermischt das Gas nachher mit Luft, so ist die Beweglichkeit der Ionen gerade so groß, als wenn diese direkt in Luft erzeugt worden wären. Wahrscheinlich stehen die Ionen mit den umgebenden Molekeln in einem dauernden Austausch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 39—42. [6/7.*].) SACKUR.

Wilhelm Engler, *Über den Einfluß der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen.* Die Abhandlung bringt den Nachweis, daß radioaktive Umwandlungen entgegen der allgemein verbreiteten Meinung einen Temperaturkoeffizienten haben und durch Temperatursteigerung beschleunigt werden. Zur Unters. gelangten zunächst Pt-Drähte, die mit dem aktiven Beschlag von *Radium* bedeckt waren und in einem geschlossenen evakuierten Quarzrohr elektrisch auf Temperaturen bis 1300° erhitzt werden konnten. Während der Erhitzung erfolgt die Zers. rascher, nach dem Abkühlen sind die Umwandlungskonstanten dieselben wie vor der Erhitzung. Wird die Emanation selbst in das Quarzrohr eingeschlossen, so erfolgt bei der Erhitzung zunächst ein deutlicher Anstieg der Aktivität, der nur durch eine raschere Zers. der Emanation unter B. des aktiven Beschlages zu erklären ist. Die Möglichkeit, daß die beobachteten Änderungen durch eine Undurchlässigkeit des Quarzrohres für die Emanation oder den aktiven Beschlag erklärt werden könnten, wird durch besondere Verss. ausgeschlossen. Differenzen, die sich bei verschiedenen, mit Emanation gefüllten Röhren zeigten, machen es wahrscheinlich, daß die frische Ra-Emanation kein einheitliches Gas ist, sondern eine sich langsam umwandelnde Beimengung enthält. (Ann. der Physik [4] **26**. 483—520. 7/7. [4/5.] Freiburg i. Br. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

D. Gernez, *Über die Triboluminescenz racemischer Verbindungen.* Zwischen der Fähigkeit der Triboluminescenz und der *optischen Aktivität* scheinen gewisse Beziehungen zu bestehen. TSCHUGAJEW hat die Anschauung vertreten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1820; C. **1901**. II. 257), daß das racemische Salz keine Triboluminescenz zeigt, wenn die beiden Antipoden dieselbe besitzen. Der Vf. hat diesen Satz nicht allgemein bestätigen können. Seine Verss. erstrecken sich über eine große Reihe von sauren und neutralen Salzen der *aktiven Weinsäuren* mit Alkalimetallen und organischen Basen. In den meisten Fällen sind sowohl die opt.-akt. Komponenten, wie das Racemat triboluminescent. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit scheint nicht zu bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 11—15. [6/7.*].) SACKUR.

Anorganische Chemie.

E. Pollacci, *Spontane Oxydation des Schwefels und der Sulfide der Metalle und Nichtmetalle.* Der Schwefel oxydiert sich spontan an der Luft, wenn sie feucht

Digitized by Google

ist, u. zwar um so rascher, je feiner er verteilt ist; bei der Abscheidung aus seinen anorganischen Verbb., z. B. einem Sulfid, bei 25—30° rasch, unterhalb 20° langsam. Das Endprod. ist *Schwefelsäure*. Eine Paste aus destilliertem W. u. H_2SO_4-freien S-Blumen zeigt, wenn sie in den heißesten Monaten der Sonne ausgesetzt u. stets befeuchtet wird, nach einigen Stdn. Schwefelsäure. Die Oxydation wird durch Bewegung der Luft und durch Sonnenlicht beschleunigt und durch die Luft, nicht etwa durch O aus zersetztem H_2O, hervorgerufen. Es wirkt nicht der O oder das (neutrale) H_2O_2 der Luft, sondern das Ozon oxydierend. Wird die Luft erhitzt u. das Ozon zerstört, so wird kein S oxydiert. Sind Basen vorhanden, so bilden sich statt H_2SO_4 Sulfate. — Analog wie der Schwefel oxydieren sich alle Sulfide an der atmosphärischen Luft selbst unterhalb 30°. Der O lagert sich nicht an das Sulfid an, um Sulfat zu bilden, sondern er trennt sich vom S, wobei sich das betreffende Oxyd bildet. Der so isolierte S, der sich im Zustand feinster Verteilung findet, oxydiert sich sofort und bildet letztlich H_2SO_4, resp. Sulfat. *Schwefelwasserstoff* oxydiert sich in feuchten Räumen rasch, sonst wäre sein Vorkommen in Laboratorien gefährlicher; die Schwefelwässer werden an der Luft weiß, desgleichen die wss. H_2S-Lagg. in schlecht verschlossenen Flaschen. Der H_2S oxydiert sich dabei nicht direkt, wie man glaubt, sondern die Oxydation erfolgt in den 2 Phasen: $H_2S + H_2O + O = 2H_2O + S$ und Oxydation des S zu H_2SO_4.

Ebenso verhalten sich die Metallsulfide: Behandelt man Metallsalze mit H_2S, wäscht den Nd. gut, breitet ihn zum Trocknen aus, wendet ihn öfters u. feuchtet ihn an, trocknet ihn nach einiger Zeit und extrahiert ihn mit reinem CS_2, so erhält man nach dem Verdunsten des letzteren einen Rückstand von meist krystallisiertem Schwefel. Nach diesem Verhalten teilt der Vf. die Sulfide in drei Gruppen: solche, die sich leicht und zum Teil sogar rasch oxydieren (Sulfide des Fe, Mn, Co, Au, Ag, Pt, Sb, Ti), mittelmäßig oxydable u. zur vollständigen Oxydation längere Zeit benötigende (Sulfide des As, Cd, Ba, Ca, Sr, K, Hg u. Sn) u. solche, deren Oxydation langsam verläuft (Sulfide des Zn u. Cu). Diese Befunde haben Wichtigkeit vor allem für die quantitative Analyse derjenigen Metalle u. Metalloide, die man als bei 100° getrocknete Sulfide bestimmt (As, Bi, Cd, Hg). Beim Arsensulfid findet sich unter den oben angegebenen Umständen neben dem S bisweilen selbst etwas As_2O_3 vor. — Der Vf. drückt danach den Gedanken aus, die natürlichen Schwefelwässer zur *Darst. von S* zu verwenden, indem man sie durch große MM. Ockererde laufen läßt, das gebildete Schwefeleisen der Luft aussetzt, dann destilliert oder mit CS_2 auszieht. Gepulvertes MnO_2 gibt im H_2S-Strom Mangansulfid. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 373—75. Juni. Univ. Pavia.) BLOCH.

Wilh. S. Gripenberg, *Über die Anwendung von Selendampf zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen.* Um eine dünne, gleichmäßige Schicht Selen auf einen festen Körper zu bringen, kann man mit Vorteil Selendampf benutzen. In Glas ätzt man zwei parallele Furchen, die man mit Platin auskleidet; die Platte wird in einer trockenen CO_2-Atmosphärme Se-Dämpfen ausgesetzt, wobei sie selbst kalt gehalten wird. Die Zellen haben, da beide Leiter nahe beieinander liegen, einen relativ zu ihrer Größe kleinen Widerstand. (Physikal. Ztschr. **9**. 519. 1/8. [15/6.] Massby. Finnland.) W. A. ROTH-Greifswald.

Victor Lenher, *Über die Einwirkung von wasserfreien Chloriden auf Tellur und Tellurdioxyd.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 188; C. **1902**. I. 905; KRAFFT, STEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 560; C. **1901**. I. 826.) Te und TeO_2 geben mit manchen wasserfreien Chloriden, besonders mit solchen, welche bei gewöhnlicher Temp. fl. sind, *Tellurtetrachlorid*. In manchen Fällen scheidet sich dieses sofort aus der Lsg. in reinem Zustand aus, in manchen wird *Tellur-*

Digitized by Google

dichlorid gebildet, in manchen ein krystallinisches Kondensationsprod. aus $TeCl_4$ u. dem Chlorid. — Aus Tellurdioxyd und Chlorschwefel entsteht leicht bei einem Überschuß von S_2Cl_2, $TeCl_4$ und SO_2 nach: $TeO_2 + 2S_2Cl_2 = TeCl_4 + SO_2 + 3S$, bei einem Überschuß von TeO_2 in der Hitze $TeCl_2$ nach: $TeO_2 + S_2Cl_2 = TeCl_2 + S + SO_2$.

Nach dem ersten Verf. können, besonders beim Erwärmen, leicht große Mengen von $TeCl_4$ hergestellt werden; der beigemengte S wird durch CS_2 herausextrahiert.

Einw. von Oxychloriden des Schwefels auf TeO_2 und Te (bearbeitet mit W. C. Hill). Mit Thionylchlorid geben sowohl TeO_2 als Te selbst $TeCl_4$, wenn $OSCl_2$ im Überschuß ist, aber $TeCl_2$, wenn das Element oder Oxyd im Überschuß ist. Das Erhitzen mit Te führten die Vff. teils im zugeschmolzenen Rohr durch, teils leiteten sie $SOCl_2$-Dampf über in einem Porzellanschiffchen befindliches Te in einem Verbrennungsrohr, das zu Kugeln ausgezogen war. In den ersten Kugeln setzte sich praktisch aller gebildete S, in den letzten Kugeln $TeCl_4$ ab. $2SOCl_2 + Te = TeCl_4 + SO_2 + S$. — Sulfurylchlorid scheint auf TeO_2 bei gewöhnlicher Temp. oder beim Überleiten über TeO_2 keine Wrkg. auszuüben. Im verschlossenen Rohr auf hohe Temp. erhitzt (z. B. 48 Stdn. auf 175°), geben beide Verbb. Kondensationsprodd. von wechselnder Zus.: $3TeO_2 \cdot 4SO_2Cl_2$; $5TeO_2 \cdot 9SO_2Cl_2$; $TeO_2 \cdot 2SO_2Cl_2$; $2TeO_2 \cdot 5SO_2Cl_2$. Das überschüssige SO_2Cl_2 enthielt in jedem Falle große Mengen von Te. — Te gibt mit SO_2Cl_2 im verschlossenen Rohr $TeCl_4$, mit SO_2Cl_2-Dampf zuerst $TeCl_2$, das dann in $TeCl_4$ übergeht. — Die B. von SO_2 neben $TeCl_4$ ist eine interessante Illustration zum Massenwirkungsgesetz.

Von anderen Chloriden reagieren *Arsentrichlorid* und *Antimontrichlorid* mit TeO_2 unter B. von unreinem $TeCl_4$ und As_2O_3 oder Sb_2O_3. *Bleitetrachlorid* wandelt sowohl das Element wie TeO_2 in unreines $TeCl_4$ um. *Phosphortrichlorid* reduziert TeO_2 zu Te, das nicht weiter angegriffen wird. CCl_4 ist ohne Wrkg. auf Te und TeO_2. Mit *Antimonpentachlorid* gibt TeO_2 in der Kälte, rascher beim Erwärmen, nach Umwandlung des TeO_2 in $TeCl_4$ die Verb. $TeCl_4 \cdot SbCl_5$, weiße, tafelförmige Krystalle, werden von W. leicht zers. — *Phosphoroxychlorid* gibt mit TeO_2 an einem warmen Ort zuerst $TeCl_4$, daß mit überschüssigem $POCl_3$ flache, monokline, zerfließliche Platten der Verb. $TeCl_4 \cdot POCl_3$, die leicht durch W. zers. werden, bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 737—41. Mai. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.) BLOCH.

Victor Lenher, *Über die Einheitlichkeit des Tellurs.* Bei den im vorhergehenden Ref. beschriebenen Rkk. von Te oder TeO_2 mit wasserfreien Chloriden entstehen neben dem $TeCl_4$ oder dem Doppelchlorid Mutterlaugen, welche den Überschuß des wasserfreien Chlorids enthalten. In ihm finden sich mehr oder weniger große Mengen Te vor. Bei *Chlorschwefel* ist die darin enthaltene Menge Te so gering, daß eine gute *Trennung des Tellurs von Selen* mit diesem Reagens in der Kälte durchgeführt werden kann, da Se in k. S_2Cl_2 ll. ist. In h. S_2Cl_2 ist allerdings auch Te stärker l. Der Vf. prüfte diese Mutterlaugen dahin, ob sie keine Anzeichen eines von Te sich absondernden Körpers enthalten. Er zers. sie mit W., fällte aus der Lsg. in HCl das Te mittels SO_2, reinigte es sorgfältig u. konnte feststellen, daß das so zurückgewonnene Te in jeder Beziehung mit dem gewöhnlichen übereinstimmt. Ferner erhitzte er Tellur mit wasserfreiem *Ferrichlorid* oder ließ kontinuierlich eine h. Lsg. von $FeCl_3$ auf Te einwirken. Es wurde dabei $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ reduziert und $TeCl_4$ gebildet; überschüssiges Ferrosalz fällt einen Teil des Te aus der Lsg. von $TeCl_4$ in HCl. Auch auf diese Weise fraktioniertes Te zeigte die bekannten Eigenschaften. — Tellur wird entgegen der gebräuchlichen Annahme von konz. HCl langsam angegriffen, wenn es dabei genügend lange der Berührung mit Luft ausgesetzt wird; die S. wird dann gelb durch den Gehalt an $TeCl_4$. Auch

Digitized by Google

der Vergleich der Lsg. mit dem Rückstand gab kein Anzeichen einer Spaltung des Te. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 741—47. Mai. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.) BLOCH.

H. Pélabon, *Über die Telluride des Arsens und Wismuts; kryoskopische Konstante des Tellurs.* Arsen löst sich leicht in geschmolzenem Tellur auf; die Farbe der Schmelze wird mit steigendem Gehalt an As immer dunkler. Den niedrigsten F. von 329° besitzt eine Zus. von 3 Atomen Tellur auf 1 Atom As. Bei 362° und der Zus. As_2Te_3 durchläuft die Schmelzpunktskurve ein Maximum und bei 355° ein 2. Minimum. Alle Schmelzen, die mehr als 1 Atom As auf 1 Atom Te enthalten, haben einen konstanten F. von 358°. As_2Te_3 krystallisiert in langen, silberweißen Nadeln.

Die Schmelzpunktskurve von Mischungen von Tellur mit Wismut verläuft vom F. des Te (452°) geradlinig bis 410°, dem eutektischen Punkte bei einem Gehalt von 15% Bi. Das Maximum von 583° entspricht der Formel Bi_2Te_3, das darauffolgende Eutektikum erstarrt bei 270° und enthält 1% Te.

Aus den Molekulargewichten der Verbb. As_2Te_3 und Bi_2Te_3 kann man die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Te berechnen, und zwar nahezu übereinstimmend zu 517 und 528. Fast die gleichen Zahlen erhält man durch Auflösen der Tellurverbb. mit Silber, Zinn, Antimon und Blei in geschmolzenem Te, im Mittel 520. Nach ROBERTSON (Journ. Chem. Soc. London **80**. 1233; C. **1902**. II. 178) kann man aus dem Atomgewicht, dem F. und der D. eines Elementes seine Schmelzwärme berechnen. Auf diese Weise berechnet sich 20,5 cal. und mit Hilfe dieses Wertes auf bekannte Weise die molekulare Schmelzpunktserniedrigung zu 508. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1397—1400. [26/6.*].) SACKUR.

A. Grau und **F. Russ**, *Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. II. Teil. III. Teil: Das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in Sauerstoff. IV. Teil: Das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in Stickstoff.* (Teil I s. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. Abt. IIa. 1; C. **1907**. I. 1171.) Die Vff. arbeiten mit einem vertikal stehenden Bogen zwischen Platinelektroden; der Bogen ist von einem gekühlten Quarzrohr umschlossen, die obere Elektrode ist hohl und dient zum Absaugen der im Innern der Flamme befindlichen Gase. Die Flammen zeigen höhere Spannung als die unter sonst gleichen Bedingungen frei brennenden wegen der Querschnittsverengung und der stärkeren Abkühlung. Das Verhältnis von Watt : Voltampère ist für die verschiedenen Bogenlängen als konstant anzusehen; sie ist in Sauerstoff größer als in Luft und in Stickstoff. Mit steigendem Sauerstoffgehalt der Ausgangsmischung nimmt die Bogenspannung und die im Bogen verbrauchte Energie bei konstanter Stromstärke zu und erreicht in reinem Sauerstoff den höchsten Wert. Die entsprechenden Spannungen in Stickstoff ordnen sich unter den bei Luft erhaltenen. In Sauerstoff, Luft und Stickstoff ist die Bogenspannung eine lineare Funktion der Gasgeschwindigkeit. Druckänderungen haben nur bei den in Sauerstoff brennenden Bogen Einfluß auf die Spannungswerte, und zwar herrscht auch hier — innerhalb der Drucke von 700—800 mm Quecksilber — zwischen Spannung und Druck lineare Abhängigkeit. Es werden die Methoden der quantitativen Analyse nitroser Gase einer eingehenden Unters. unterzogen und gefunden, daß die *Best. des Stickoxyds* durch Ermittlung des Sauerstoffgehaltes des nach der Absorption des Peroxyds zurückbleibenden Gasrestes zuverlässige Resultate liefert, falls diese Absorption statt wie bisher durch W. durch H_2SO_4 oder 1-n. NaOH vorgenommen wird. Bei Strömungsverss. ist kons. H_2SO_4 der Lauge vorzuziehen.

Die Stickoxydkonzentration des Bogens ist von der Stromstärke, bezw. dem

Digitized by Google

Energieverbrauch abhängig, erreicht aber bei verhältnismäßig geringer Stromstärke (ca. 0,1 Ampère) einen Grenzwert. Die oberhalb dieses Grenzwertes zugeführte Energie geht wahrscheinlich als Strahlung für die Stickoxydbildung nutzlos verloren. Das Stickoxydgleichgewicht ergab sich als unabhängig von der Bogenlänge (3—7 cm) und dem Energieverbrauch (oberhalb jener bestimmten Grenze) zu 5,5 Vol.-% NO, im Gemisch von gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff zu 6,6% NO. Das Stickoxydgleichgewicht in Flammenbogen gleichen Energieverbrauches gehorcht dem Gesetz der chemischen Massenwirkung. Die bei Atmosphärendruck gefundenen Stickoxydkonzentrationen gehören einer Größenordnung an, die sehr wahrscheinlich als nur durch die thermische Wrkg. des Stromes bedingt aufgefaßt werden kann. Nach den Werten von NERNST und JELLINEK berechnet sich die Temperatur des benutzten Hochspannungsbogens zu ca. 3150°. Mit der benutzten Versuchsanordnung kann an einem 5 cm langen Bogen mit Sicherheit ein Ausbringen von 500 kg HNO_3 pro Kilowattjahr bei einer um 3 Vol.-% liegenden Stickoxydkonzentration erzielt werden.

Brennt der Bogen in Bombensauerstoff (3,6% Stickstoff), so sind noch zwei Zonen zu unterscheiden; die äußere weist einen schwach rotbraun gefärbten Saum auf. Der Bogen stellt eine bläulich leuchtende, breite Flamme dar. In dem Bombenstickstoff (0,2% Sauerstoff) zeigt der Flammenbogen ein ca. 1 mm breites, die Elektroden verbindendes, purpurgefärbtes Band, das von einer grünlichen, schwach leuchtenden, breiteren Zone umgeben ist. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **117**. Abt. IIa. 321—71. März. [6/2.*] Wien. Technologisches Gewerbemuseum.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Herrmann, *Nachtrag zu der Arbeit über die Brechung und Dispersion des Heliums* (cf. Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 210; C. **1908**. I. 1824). Der Vf. mißt die Brechung für die rote Cd-Linie 643,8 $\mu\mu$ und gibt sein Zahlenmaterial vollständiger an als in der ersten Publikation. n_{H_e} ist für jene Linie 1,000 034 06. Die *relative Dispersion* $\frac{1}{\nu} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$ wird für *Luft, Wasserstoff und Helium* berechnet. ν ist für Luft 98,0, für Wasserstoff 65,9, für Helium nur 39,9. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 476—82. 15/7. [17/6.] Halle a. S. Physik. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

M. Parravano und **G. Calcagni**, *Die Polyphosphate*. Die spärliche Literatur über die *Polyphosphorsäuren* wird zusammengestellt. Die Vff. wollen neue Kriterien heranziehen. Sie schmelzen *Natriumpyrophosphat* und *Natriummetaphosphat* zusammen u. bestimmen die Schmelzkurve, ebenso gehen sie mit *Kaliumpyrophosphat* u. *Kaliummetaphosphat* vor; sie arbeiten im HERAEUSschen Ofen mit einem Platin-Platinrhodiumelement. Die Tempp., bei denen die Krystallisation einsetzt, die eutektischen Tempp., sowie die Dauer der Temperaturkonstanz beim eutektischen Punkt werden tabelliert. Die K-Salze zeigen keine Andeutung einer Verb. Der F. ist am längsten bei 56% KPO_3 und 44% $K_4P_2O_7$ konstant; an den Punkten, die der Zus. eines Tri- oder Tetraphosphats entsprechen würden, ist nichts besonderes zu bemerken. Da das Natriummetaphosphat leicht als Glas erhalten wird, gestaltet sich die Unters. der Na-Salze schwieriger. Auch hier zeigt sich keine Andeutung von der Existenz einer Verb. Die Vff. heben hervor, daß die thermische Analyse nur dann etwas bindendes aussagt, wenn ihre Angaben positiv sind, daß das Versagen dieses Hilfsmittels kein Beweis gegen die Existenz von Verbb. ist, da sich metastabile Gleichgewichte herstellen können, die nur durch Zufügen von Keimen der betr. Verbb. gestört werden. Doch haben sich auch beim größtmöglichen Variieren der Versuchsbedingungen nie Anzeichen von der B. einer Verb. gezeigt. Bei den Na-Salzen zeigten die Schmelzen auch beim Impfen mit einer Verb. keine

Digitized by Google

ungewöhnliche Abkühlungskurve. Zu der B. der Polyphosphate ist W. nötig; die Existenz der freien SS. $H_5P_3O_{10}$ und $H_6P_4O_{13}$ ist nicht bewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 731—38. 6/6.*) W. A. ROTH-Greifswald.

J. M. Van Bemmelen, *Die Kieselsäuren von Tschermak.* Die von TSCHERMAK (Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 349; C. **1905**. II. 1408) aufgefundenen Knickpunkte in den Trocknungskurven wasserhaltiger Kieselsäuren beweisen nach Ansicht des Vf. noch nicht, daß gerade bei diesen Punkten eine Änderung in der chemischen Zus. der Substanz eintritt, und die weitgehenden Schlußfolgerungen, die TSCHERMAK aus seinen Verss. zieht, können deshalb nicht als berechtigt anerkannt werden. (Chemisch Weekblad **5**. 567—89. 1/8. Leiden.) HENLE.

J. J. Van Laar, *Antwort auf die „Bemerkungen" von Prof. Abegg: Dampfdruck von trocknem und gewöhnlichem Salmiak.* Gegenüber einer wiederholten Behauptung ABEGGs (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 678; C. **1908**. I. 1136) bestreitet Vf. mit Nachdruck, daß es sich bei der trocknen Verdampfung des Salmiaks um ein heterogenes Gleichgewicht handelt; denn bei Gleichgewicht sind die thermodynamischen Potentiale gleich, und man kann leicht beweisen, daß sie bei der trocknen Verdampfung notwendig ungleich sein müssen. Die Unmöglichkeit des Gleichgewichts geht aber auch schon daraus hervor, daß der nämliche feste Stoff nicht zugleich mit dissoziiertem und mit undissoziiertem Dampf im Gleichgewicht sein kann. Ferner betont Vf., daß den Partialdrucken keine thermodynamische oder phasentheoretische Bedeutung im Sinne von unabhängigen Variablen zukommt. Sie sind nur fiktive Größen und spielen nur bei idealen Gasen eine Rolle. „Natur"variablen sind allein der Totaldruck P und der Dissoziationsgrad α. Die Möglichkeit, daß die Molekulargröße der Verdampfungsprodd. des Salmiaks im trocknen und feuchten Zustande verschieden sein kann, weist Vf. zurück und gibt seiner einfachen und ungezwungenen kinetischen Erklärung den Vorzug. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 678—80. 2/6. [20/3.] Hilversum.) LEIMBACH.

Latschenko, *Bemerkung über die spezifischen Wärmen des Schwerspats, Witherits und des geschmolzenen Kalks.* Zur Feststellung etwaiger molekularer Veränderungen wurden die genannten Stoffe in einem kleinen Ofen einige Zeit auf konstante Temperatur erhitzt und dann rasch in ein BERTHELOTsches Calorimeter gebracht. Als Calorimeterflüssigkeit diente bei Schwerspat und Witherit W., bei Kalk Petroleum. Die mittlere spezifische Wärme des Schwerspats nimmt von 150—500° regelmäßig von 0,115—0,13° zu und bleibt dann bis 1050° konstant. Witherit dagegen erleidet bei etwa 800° eine molekulare Umwandlung, die mit einer Absorption von 3750 cal. pro g-Molekül verbunden ist. Ebenso erleidet geschmolzener Kalk eine Umwandlung bei 405—410° unter Absorption von 280 cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 58—61. [6/7.*].) SACKUR.

C. James, *Ein Schema für die Trennung der seltenen Erden.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 979—92. Juni. — C. **1908**. I. 1965.) ALEXANDER.

Otto Hauser und **Fritz Wirth**, *Löslichkeitsstudien an Oxalaten der seltenen Erden.* 1. *Über die Löslichkeit von Lanthan-, Cero- und Samariumoxalat in verdünnter Schwefelsäure, Oxalsäure und in Gemischen von beiden.* Wegen der bisherigen Unsicherheit der Kenntnis der Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden, welche namentlich in analytischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, bestimmten Vff. dieselbe genau. Sie verwandten reinste Salze und zwar Lanthanoxalat, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, Cerooxalat, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, und Samariumoxalat, $Sa_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, u. er-

Digitized by Google

mittelten ihr Äquivalentgewicht; sie erhielten für La = 138,8, für Ce = 140,5 u. für Sa = 149,2. Die Salze wurden 24 Stdn. bei 25° in einem genauen Thermostaten mit verschieden starker Schwefel- und Oxalsäure und Gemischen beider geschüttelt, nach dem Absetzenlassen wurde die überstehende Fl. in eine Pipette, welche in ihrem unteren Teile mit einem Platinsieb versehen war, durch vorgelegte Watte aufgesaugt; von dieser Lsg. wurde ein gewogener Teil abgedampft, geglüht u. das hinterbleibende Oxyd gewogen. In 100 g derartiger Lsg. waren enthalten:

1. Bei	0,1-n.	*Schwefelsäure*	0,0208 g	La_2O_3,	0,0136 g	Ce_2O_3,	0,0058 g	Sm_2O_3
„	0,5-n.	„	0,0979 g	„	0,0524 g	„	0,0313 g	„
„	1,0-n.	„	0,2383 g	„	0,1140 g	„	0,0627 g	„
„	1,445-n.	„	—		0,1764 g	„	0,1114 g	„
„	1,5-n.	„	0,3190 g	„	—		—	
„	2,0-n.	„	0,4417 g	„	—		—	
„	2,39-n.	„	0,5543 g	„	0,3083 g	„	0,1914 g	„
„	2,80-n.	„	—		—		0,2401 g	„
„	3,20-n.	„	0,7632 g	„	—		—	
„	3,22-n.	„	—		0,4464 g	„	—	
„	4,30-n.	„	—		0,6777 g	„	—	

Daraus geht hervor, daß die Löslichkeit entsprechend der Basizität vom La über Ce zu Sm abnimmt, und daß dieselbe in reiner S. recht beträchtlich ist:

2. Bei	0,1-n.	*Oxalsäure*	unwägbar	La_2O_3,	0,0020 g	Ce_2O_3,	unwägbar	Sm_2O_3
„	0,5-n.	„	—		0,0083 g	„	—	
„	1,0-n.	„	0,00032 g	„	0,0004 g	„	0,00021 g	„
„	3,2-n. (gesättigte Oxalsäure)	„	0,00045 g	„	0,0019 g	„	—	

Die Löslichkeit ist also sehr gering, aber immerhin zu konstatieren; sie beruht wahrscheinlich auf Komplexbildung.

3. Bei Anwendung von 0,5-n. Oxalsäure und gleichzeitig wachsender Konzentration von Schwefelsäure wird die Löslichkeit wesentlich herabgedrückt, steigt aber etwas besonders beim La u. auch beim Ce mit zunehmender H_2SO_4-Konzentration.

Daraus ergibt sich für die analytische Best. der Ceriterden, daß dieselben mittels eines solchen Überschusses an Oxalsäure nur in schwach mineralsaurer Lsg. (0,75—0,15%) zu fällen sind, daß die Fl. ca. 3% davon enthält; größere Mengen Oxalsäure dürften wieder eine Löslichkeitserhöhung hervorrufen. — Zur Scheidung von den alkal. Erden fälle man nach Entfernung der H_2S-Gruppe erst mit NH_4Cl und CO_2-freiem NH_3, löse den Nd. in HCl, dampfe ab und löse den Rückstand in so viel $^1/_4$—$^1/_2$-n. H_2SO_4 oder HCl, daß auf 1 g Erden 60 ccm Fl. kommen; diese fälle man mit Oxalsäure wie oben angegeben. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 389—400. Juli. Charlottenburg. Anorgan. Lab. der Kgl. techn. Hochschule.) DITTRICH.

G. Eberhard, *Über die weite Verbreitung des Scandiums auf der Erde.* In einer großen Anzahl der verschiedensten Mineralien gelang es, *Scandium* auf spektrographischem Wege nachzuweisen; dasselbe ist in fast allen Gesteinen erkennbar, aus denen die Hauptteile der Erdkruste selbst gebildet sind. Die Mineralien, in denen Scandium am häufigsten anzutreffen ist, sind die Zirkonmineralien, Berylle, die Titanate, Niobate u. Titanniobate der seltenen Erden, der Zinnstein, die Wolframerze und die Glimmer. Die Menge des Scandiums in diesen Mineralien ist eine in weiten Grenzen schwankende, fast stets aber so klein, daß

Digitized by Google

chemische Analysen kaum das Element werden erkennen lassen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 851—68. 30/7. Potsdam.) HENLE.

Ludwig Wolter, *Darstellung und Eigenschaften des Zirkontetrafluorids.* (Vgl. RUFF, PLATO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 673; C. **1904**. I. 855.) Zur Darst. des Zirkontetrafluorids kondensiert man in einem Platinretörtchen auf 5 g Zirkontetrachlorid 12—15 g wasserfreie HF, läßt 3 Stdn. in der Kältemischung stehen, erhitzt im Wasserbad langsam auf 100°, dann noch $^3/_4$ Stdn. bis zur beginnenden Rotglut des Retortenbodens. ZrF_4 bleibt weiß und krystallinisch zurück; sublimiert bildet es kleine, stark lichtbrechende, schiefe Prismen mit schwach gekrümmten Flächen. $D.^{16}$ 4,4333. Mol.-Gew. bei 1200° (nach VIKTOR MEYER in einer Platinbirne bestimmt) gef. 166,1, für ZrF_4 ber. 166,7. 100 ccm W. l. im Maximum 1,388 g ZrF_4 ohne Hydrolyse; von 50° ab scheidet die Lsg. flockiges Zirkonhydrat ab. Mit fl. NH_3 entsteht die weiße, pulverige *Verb.* $5\,ZrF_4 \cdot 2\,NH_3$; NH_3-Gas, Pyridin, CS_2 etc. wirken nicht ein. (Chem.-Ztg. **32**. 606—7. 24/6. Berlin.) HÖHN.

Richard Lorenz und **M. G. Fox**, *Neue Bestimmungen der Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger geschmolzener Schwermetallsalze.* Bei Verss. mit *Bleichlorid* zeigte es sich in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, daß die EMK. der Chlorelektrode gegenüber Blei einem konstanten maximalen Polarisationswerte von ca. 1,2 Volt bei 600° zustrebt, wenn der App. so eingerichtet ist, daß sich die Elektrode vollständig in einer Cl_2-Atmosphäre befindet, und durch die Elektrolyten keine depolarisierenden Bleinebel an dieselbe herantreten können. Der Beweis dafür, daß der genannte Maximalwert der Polarisation nicht durch Übersättigungserscheinungen entstellt ist, sondern im Gegenteil dem reversiblen Vorgange entspricht, wurde dadurch erbracht, daß dieselbe EMK. erhalten wurde, wenn eine Kohleelektrode, die in geschmolzene $PbCl_2$ tauchte, mit Cl_2 von einer Atmosphäre Druck gesättigt wurde. Die verwendete Apparatur ist im Original aufzusuchen.

Die Werte für die EMK. der Kette Pb | $PbCl_2$ | Cl wurden in mehreren Versuchsreihen im Temperaturintervall 498—600° bestimmt und lassen sich für dieses Intervall durch die Formel $e_{PbCl_2} = 1{,}263 - 0{,}000679\,(t - 498°)$ wiedergeben. Das Mittel aus Verss. mit *Cadmiumchlorid* gibt in dem Temperaturintervall 560—740° die Formel: $e_{CdCl_2} = 1{,}258 - 0{,}000750\,(t - 560°)$, für *Bleibromid* gilt zwischen 367 und 460°: $e_{PbBr_2} = 1{,}0945 - 0{,}000714\,(t - 367°)$, für *Cadmiumbromid* zwischen 580 und 720°: $e_{CdBr_2} = 1{,}045 - 0{,}000742\,(t - 580°)$, für eine eutektische Mischung von *Bleichlorid und Kaliumchlorid* (1 : 1) aber zwischen 407 und 685°: $e_{PbCl_2 \cdot KCl} = 1{,}362 - 0{,}000653\,(t - 407°)$.

Die FF. der verwendeten Salze sind, jedenfalls innerhalb $^1/_2$% genau bestimmt: *Bleichlorid* 498°, *Bleichlorid + Kaliumchlorid* 407°, *Bleibromid* 367°, *Cadmiumchlorid* 560°, *Cadmiumbromid* 580°. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 109—20. 9/6. 1908. [Sommersemester 1908.] Zürich. Lab. für physik. Chem. und Elektrochem. des eidg. Polytechnikums.) LEIMBACH.

Richard Lorenz und **M. G. Fox**, *Zur Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten.* Setzt man die in der vorhergehenden Arbeit für die EMK. gewisser Salzketten erhaltenen Werte (s. voranst. Referat) in die GIBBS-HELMHOLTZsche Formel der Form: $Q_p = n \cdot 23046 \left(e - T\frac{de}{dT}\right)$ ein, so erhält man als Wärmetönung für *Bleichlorid* Q_p = 82,4 Cal., *Bleibromid* 71,5 Cal., *Cadmiumchlorid* 86,8 Cal., *Cadmiumbromid* 77,3 Cal., Mischung von *Bleichlorid und*

Digitized by Google

Kaliumchlorid 83,2 Cal. Soweit eine Kontrolle dieser Zahlen aus der Thermochemie möglich ist, stehen sie in guter Übereinstimmung mit den dort erhaltenen Werten. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 121—25. 9/6. Zürich. Lab. für physikal. Chem. und Elektrochem. des eidg. Polytechnikums.) LEIMBACH.

Arthur Rosenheim und **Abraham Garfunkel**, *Die Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns.* (IV. Mitteilung über die Halogenverbb. des Molybdäns und Wolframs. III. Mitteilung s. Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 97; C. **1907**. II. 675.) Aus Anlaß der Unters. der Verbb. der niedrigen Wertigkeitstufen des Molybdäns mit den Halogenen und mit den Cyan- und Rhodangruppen besprechen die Vff. die Arbeiten von SAND und seinen Mitarbeitern. Nach der letzten Mitteilung von SAND und MAAS (S. 149) leiten sich die Rhodanide vom dreiwertigen Mo ab, und die einfachsten Salze entsprechen der Formel $Mo^{III}(SCN)_3(H_2O)R_2$. Die Analyse des nach MAAS und SAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1506; C. **1908**. I. 2083) dargestellten K-Salzes macht es den Vff. wahrscheinlich, daß dieses Salz nicht $5H_2O$, sondern nur $4H_2O$ enthält, $K_3Mo(SCN)_6 \cdot 4H_2O$. Es ist identisch mit einem schon von CHILESOTTI (Rivista Tecnica **4**. [1904]) beschriebenen Salze, das er als Analogon der Rhodanide $K_3R(SCN)_6 4H_2O$ erklärte, worin R = Fe, Al, Cr und V sein kann. Die Vff. stellten das *Thalliumsalz* dieser Reihe her, das sie aus einer Lsg. des K-Salzes mit einer Nitratlsg. des einwertigen Tl als einen schweren, amorphen, hellgelben Nd. erhielten, der beim Trocknen hellbraun wurde. Die für Tl erhaltenen Werte zeigen, daß diese Verb., $Tl_3Mo(SCN)_6$, weder W., noch eine OH-Gruppe enthalten kann, wie es MAAS und SAND für die K-Verb. annehmen, und daß mithin dem komplexen Anion die Formel $Mo(SCN)_6^{III}$ zu erteilen ist. — Den exakten experimentellen Beweis für die Dreiwertigkeit des Mo erbrachten die Vff. in folgender Weise: Sie fanden, daß man durch ammoniakalische Silbernitratlsg. das Mo unter Abscheidung der äquivalenten Menge von metallischem Ag oxydieren und mit dieser Rk. die Wertigkeit des Mo mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. Demnach behandelten sie das K-Salz mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg; es fiel zunächst ein braungelbes Ag-Salz nieder, das sich allmählich in metallisches Ag zersetzte. Das Molybdän geht hierbei in die Sechswertigkeit über, und die Menge des abgeschiedenen Ag zeigte dreiwertiges Mo an.

Nachdem diese einfache Formel für die gelben *Molybdänalkalirhodanide* als erwiesen betrachtet werden kann, gestaltet sich die Auffassung der zahlreichen von SAND und seinen Mitarbeitern dargestellten Metallammoniaksalze ebenfalls wesentlich einfacher. Die über KOH getrocknete *Zinkamminverb.* hat die Zus. $[Zn(NH_3)_4]_3[Mo(SCN)_6]_2$. In den Verbb., welche durch Anlagerung von Essigsäure, Propionsäure oder Alkoholen an die Alkalisalze entstehen (SAND, MAAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4504; C. **1908**. I. 217), werden die SS. analog dem Krystallwasser angelagert sein und die Natur des Komplexes nicht wesentlich beeinflussen. — Die durch Einw. von *Pyridin* im Überschuß auf die elektrolytisch reduzierten Molybdänrhodanidlsgg. erhaltene gelbe Verb. (SAND, BURGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3387; C. **1905**. II. 1580) (F. 115°) hat die Formel $(C_5H_5N)_3H_3Mo(SCN)_6$; sie gibt im Vakuum über H_2SO_4 oder rascher beim Erwärmen auf 90—100° im CO_2-Strome ca. 3 Moleküle Pyridin ab; der rote Rückstand löst sich klar in Methylalkohol und gibt mit Pyridin wieder die ursprüngliche Verb.; ebenso nimmt er an feuchter Luft oder in einer NH_3-Atmosphäre hellgelbe Farbe an. Danach hat die ursprüngliche Verb. durch Vertreiben der drei Moleküle Pyridin in ihrem Grundcharakter keine Änderung erfahren, sie enthält 3 Mol. Pyridin als Krystallpyridin und das Mo in dreiwertiger Form (nachgewiesen mittels ammoniakalischer Silberlsg.), entspricht also vollständig den obigen Alkali- und Metallamminsalzen. *Krystallpyridinfreies Pyridiniumsalz*, $(C_5H_5N)_3H_3Mo(SCN)_6 \cdot 4H_2O$, bildet sich, wenn man statt in alkal.

Digitized by Google

Lsg. ohne Überschuß von Pyridin in neutraler oder schwach saurer Lsg. arbeitet. — Die übrigen komplizierten Reaktionsprodd. dieser Pyridinverbb. dürften sich auf ähnliche, einfache Formeln zurückführen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2386—92. 11/7. [27/6.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin.) BLOCH.

Ed. Defacqz und **H. Copaux**, *Über ein neues Titanjodid, das Titanjodür, TiJ_2.* Zur Darst. des Titanjodürs bringt man in ein mit Absorptionsgefäßen verbundenes, etwa 3 cm weites Porzellanrohr hintereinander 2 Schiffchen, beschickt das erste mit Hg, das zweite, den Absorptionsgefäßen zunächst liegende mit Titantetrajodid und erhitzt beide Schiffchen, das letztere zuerst, im H-Strom langsam auf Dunkelrotglut. Schwarze, glänzende, unschmelzbare, nicht flüchtige, sehr hygroskopische Blättchen, $D.^{20}$ 4,3, unl. in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln. Indifferent gegen H bei Dunkelrotglut, wird das TiJ_2 bei heller Rotglut durch H vollständig zu amorphem Titan reduziert. Chlor verwandelt das TiJ_2 bei gelindem Erhitzen in Chlorid, O vor Dunkelrotglut in Jod und Titansäure. P und S reagieren mit dem TiJ_2 bei ihren FF., konz. HF löst das Jodür bei gelindem Erwärmen völlig auf, HCl-Gas bildet mit dem Jodür in der Hitze eine gelbe, sublimierbare Verb., konz., wss. HCl in der Siedehitze eine blaue Fl., HNO_3 u. H_2SO_4 greifen das TiJ_2 in der Kälte heftig unter Abspaltung von Jod an. Trockenes NH_3-Gas bildet mit TiJ_2 ein Additionsprod., wss. NH_3 fällt schwarzes Hydrat, W. und wss. Alkalien zers. das Titanjodür. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 65—67. [6/7.*].) DÜSTERB.

Victor E. Tafel, *Studie über die Konstitution der Zink-Kupfer-Nickellegierungen, sowie der binären Systeme Kupfer-Nickel, Zink-Kupfer, Zink-Nickel.* Zur Aufklärung der Konstitution der zahlreichen zu diesen gehörenden technischen Prodd. arbeitete Vf. das Zustandsdiagramm der Zn-Cu-Ni-Legierungen aus. Als Heizquelle diente der Kryptolofen von K. FRIEDRICH (Metallurgie **4**. 1; C. **1908**. I. 1657), zur Eichung des Pt-PtRh-Thermoelements die FF. Zn 419°, Cu 1084° u. Ni 1451°, als Ausgangsmaterial Zink „purissimum pro analysi", Elektrolytkupfer (beide von MERCK) Nickel „reinst, elektrolytisch dargestellt" vom Blaufarbenwerk PFANNSTIEL. Die Gesamteinwage betrug durchweg 30 g und wurde unter Borax zusammengeschmolzen. Der Arbeit sind zahlreiche Mikrophotographien, graphische Darstt., Tabellen, Literaturnachweise beigegeben.

1. Für das System Cu-Ni wurde die gleiche Schmelzkurve wie von GUERTLER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 25; C. **1907**. I. 620) erhalten. Die Farbe des Cu ist von 30% Ni ab kaum mehr zu bemerken.

2. Bei Nachprüfung des Systems Zn-Cu wurden die Resultate SHEPHERDS (Journ. of Physical Chem. **8**. 421; C. **1905**. I. 428) im großen u. ganzen bestätigt gefunden: Die Gerade e'—e'' von R. AUSTEN (von 20—55% Zn zwischen 400 und 500°) ist nicht vorhanden; das System setzt sich aus sechs Arten Mischkrystallen zusammen, deren Existenzgebiete ungefähr den von SHEPHERD gefundenen entsprechen. Dagegen ist SHEPHERDS Ansicht, daß zwischen Cu und Zn keine Verb. existiert, nicht aufrecht zu erhalten. Cu_3Zn_8 (F. ca. 830°) existiert, so gut wie sicher; sie zeichnet sich durch Homogenität, bedeutende Härte und Sprödigkeit, silberweiße Farbe aus und wird durch Reagenzien nur schwer angegriffen. Auch die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit zeigt in dieser Gegend eine Abnormalität. Cu_3Zn_8 ist an der Bildung der γ-Mischkrystalle beteiligt. — Die Verbindung Cu_2Zn kann möglicherweise bestehen; dagegen sind die Verbindungen $CuZn$, $CuZn_2$, $CuZn_3$, $CuZn_4$ $CuZn_5$ mit den thermisch-metallographischen Befunden nicht zu vereinigen. Ferner konnte Vf. zwei von SHEPHERD gegebene horizontale Gerade (bei etwa 830° zwischen 55 und 40% Cu; bei etwa 450° zwischen 29 u. 20% Cu) nicht bestätigen. Das von SHEPHERD und AUSTEN parallel der Abszisse gezeichnete

Digitized by Google

letzte Stück der Schmelzkurve (von 0—2% Cu) ist theoretisch so nicht möglich; nach Vf. senkt es sich nach der Zinkseite um 6—7°. Die Zn-Cu-Legierungen haben (namentlich um 50% herum) ziemliche Neigung zum Saigern.

3. Das System Zn-Ni [cf. Metallurgie 4. 781 (1907); ferner Voss, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 67; C. 1908. I. 806] wurde wegen der Flüchtigkeit des Zn nur von 0—50% Ni ausgearbeitet. Hierbei ergaben sich 7 Krystallarten: I. reines Zink; II. Mischkrystalle mit 12,2—23,0% Ni; III. 23,0% Ni (sehr wahrscheinlich eine Verb. $NiZn_8$, F. ca. 876°; sehr spröde; gibt mit verd. HNO_3 charakteristische Färbungen); IV. Mischkrystalle mit 39,7—49,0% Ni; V—VII. unbekannte Krystallarten, von denen V. u. VII. nur durch Umwandlung im festen Zustand entstehen. Mischkrystalle der Zus. IV. zerfallen bei langsamer Abkühlung bis zu einem Gehalt von 42,0% Ni bei 640° in III. + V.; die Deutung der bei höherem Ni-Gehalt thermisch festgestellten Veränderungen von IV. muß vorläufig noch unterbleiben. Krystallart VI. reagiert bei 1025—1037° mit Mutterlauge unter B. von IV. — Eine wesentliche Saigerung der Zn-Ni-Legierungen scheint nicht stattzufinden. Schon durch einen geringen Ni-Zusatz wird die Sprödigkeit und der Kp. des Zinks bedeutend erhöht. Mit steigendem Ni-Gehalt nähert sich der Kp. der Schmelze dem F. derselben.

4. In dem ternären System Zn-Cu-Ni wurde weder eine ternäre Verb., noch ein ternärer eutektischer Punkt gefunden. Die Schmelzfläche des Zustandsdiagramms senkt sich erst allmählich, dann stark von der Cu-Ni-Seite nach dem F. des Zn. Sie besteht aus drei Hauptflächen primärer Mischkrystallausscheidungen; von diesen ist die der Ausscheidung des Zn-reichsten Mischkrystalltypus entsprechende (dritte), von der mittleren (zweiten) durch eine eutektische Rinne geschieden und bildet einen flachen Rücken, der der Ausscheidung einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen des Systems Cu_3Zn_8-$NiZn_3$ (Schmelzkurve desselben fast gerade) entspricht. Die Erklärung der verschiedenen meist nach dem Erstarren sich abspielenden sekundären Vorgänge ist recht kompliziert; es muß deshalb auf das Original verwiesen werden. Wegen des starken Saigerns muß bei der Analyse dieser Legierungen die größte Sorgfalt auf eine gute Durchschnittsprobe gelegt werden. Die technisch wichtigen Zn-Cu-Ni-Legierungen (*Neusilber*, *Argentan* etc.) bestehen (mit wenigen Ausnahmen) aus unverändert erstarrenden Mischkrystallen. Besonders hervorzuheben sind (außer den schon im Handel befindlichen) Legierungen mit ca. 15,3—20% Ni, 73—80% Cu und 7% Zn (wegen täuschender Ähnlichkeit im polierten Zustand mit Ag bezüglich Farbe und Duktilität), ferner Legierungen mit 33—40% Ni, 7—20% Cu und 40—52% Zn (wegen auffallender Härte und Zähigkeit); die letzteren dürften wegen des Spritzens beim Einschmelzen der technischen Herst. Schwierigkeiten bereiten.

Das Diagramm des binären Zn-Ni-Systems konnte infolge des sehr regelmäßigen Verlaufs der angrenzenden Schmelzfläche des ternären Raumdiagramms durch Extrapolation vervollständigt werden. Danach würden im Gebiete von 50 bis 100% Ni nur Mischkrystalle des Ni mit Zn auftreten. Ferner ist anzunehmen, daß diese nicht magnetische Krystallart VI. von reinem Ni bis zu einem gewissen (nicht ermittelten) Zn-Gehalt in eine magnetische Modifikation VI. übergeht. Die Krystallart VI. setzt sich zwischen 45,8 und 53,7% Ni mit der noch übrigen Schmelze bei 1035° um unter B. der Krystallart IV., die sich zwischen 45,8 und 52% Ni in VII. umwandelt. (Metallurgie 5. 343—52. 22/6. 375—83. 8/7. 413—30. 22/7. Hoboken-lez-Anvers und Freiberg i. S.; Metallograph. u. metallurg. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

Georges Charpy, *Über die Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Zusammenfassender

Digitized by Google

Vortrag über dieses Thema vom Standpunkt der chemischen Gleichgewichtslehre. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. I—XLVI. 5/7. [16/5.*].) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Einwirkung der Metalloxyde auf die primären Alkohole (nicht reduzierbare Oxyde).* (Forts. von S. 580.) Viele der durch die Alkoholdämpfe nicht reduzierbaren Metalloxyde vermögen die primären Alkohole entweder in H und Aldehyd oder in W. und Äthylen-KW-stoffe zu spalten oder aber beide Arten der katalytischen Zers. gleichzeitig zu bewirken. Die nachstehenden Resultate beziehen sich auf die Gasentw. aus Äthylalkohol pro Minute bei 340—350°. Reduziertes Cu liefert unter den gleichen Bedingungen pro Minute 110 ccm H. — I. Metalloxyde, welche eine katalytische Zers. in H und Aldehyd bewirken: In diese Gruppe gehören MnO, SnO und CdO. Das blaßgrüne Manganoxydul, erhalten durch Reduktion der höheren Oxyde im Alkoholdampf oder durch Glühen des Manganocarbonats im Alkoholdampf bei 450°, liefert bei 350° pro Minute 3,5 ccm H, Zinnoxydul anfangs 45 ccm H pro Minute mit nur wenig CO_2, nach 12 Stdn. aber nur noch 22 ccm Gas. Das Cadmiumoxyd wird zwar rascher reduziert, als das SnO, dafür wirkt aber das metallische Cd wie das Oxyd, so daß die Gasentw. nahezu konstant bleibt; anfangs 20 ccm Gas, bestehend aus 11,2 ccm H und 8,8 ccm CO_2, nach 10 Minuten 12 ccm Gas, bestehend aus 10,7 ccm H u n nur 1,3 ccm CO_2.

II. Wasserabspaltende Oxyde: In diese Gruppe gehören Al_2O_3, Thorerde und blaues Wolframoxyd, erhalten durch Reduktion von WO_3 mittels Alkoholdämpfen. Aus A. erhält man oberhalb 280° in Ggw. der 3 Oxyde reines Äthylen, bei 340° in Ggw. von Al_2O_3 21 ccm, in Ggw. von Thorerde 31 ccm, in Ggw. von blauem Wolframoxyd 57 ccm Gas. Die übrigen primären Alkohole verhalten sich ebenso. *Isobutylalkohol* liefert zugleich etwa 10% *Diisobutylen*, *Benzylalkohol* ein gelblichbraunes Harz von der Zus. $(C_7H_6)_n$.

III. Gemischte Katalysatoren: Das Verhältnis der beiden Rkk. schwankt für einen und denselben Alkohol mit der Natur des Oxyds, der Art seiner Darst. und der Reaktionstemperatur. Eine Temperaturerhöhung hat eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem der Aldehydspaltung zur Folge. SiO_2, Cr_2O_3, TiO_2, BeO, ZrO_2, ZnO, erhalten durch Trocknen der Hydrate bei 300°, sowie UO_2, Mo_2O_5 u. V_2O_3, erhalten durch Reduktion von UO_3, MoO_3 u. V_2O_5 mittels Alkoholdampf bei 350°, wirken auf A. in nachstehender Weise. I. = Gasvolumen pro Minute, II. = Prozentgehalt des Gases an Äthylen, III. an H.

	I.	II.	III.		I.	II.	III.		I.	II.	III.
Cr_2O_3	4,2	91	9	BeO	1,0	45	55	Mo_2O_5	5	23	77
SiO_2	0,9	84	16	ZrO_2	1,0	45	55	V_2O_3	14	9	91
TiO_2	7,0	63	37	UO_2	14	24	76	ZnO	6	5	95

Der physikalische Zustand des Oxyds übt einen großen Einfluß auf die Schnelligkeit der Katalyse aus; es kann dadurch sogar die Natur der Katalyse geändert werden. So liefert das durch Trocknen des blauen Hydrats bei 300° gewonnene Chromoxyd 4,2 ccm Gas mit 91% Äthylen, das durch Glühen des Hydrats bei 500° gewonnene Chromoxyd nur 2,8 ccm Gas mit 46% Äthylen, das durch Zers. des Ammoniumdichromats erhaltene Chromoxyd 1,2 ccm Gas mit 38% Äthylen, während das krystallisierte Chromoxyd erst bei 400° Gas entwickelt, u. zwar 2 ccm nahezu reinen H. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temp.

Digitized by Google

zeigt das Verhalten des blauen Wolframoxyds gegenüber A. Es entwickelten sich pro Minute bei:

260°	300°	310°	330°	340°	350°
5	17,5	27	48,5	57,5	73 ccm Äthylen.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 106—10. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

Charles Dorée und **John Addyman Gardner**, *Cholestenon. Cholesterin* und *Cholestenon* werden durch Ozon in Ozonide verwandelt, die beim Kochen mit W. unter B. von CO_2 zers. werden. Hiernach ist in beiden Verbb. die von WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2008; C. **1906**. II. 224) für das Cholestenon nachgewiesene Vinylgruppe enthalten; sie besitzen also ein ähnliches Kohlenstoffskelett, was bisher nur auf indirektem Wege (DIELS und LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 544; C. **1908**. I. 1156) bewiesen werden konnte. — Das *Ozonid des Cholestenons* entsteht beim Einleiten von ozonisiertem O in die Lsg. von 10 g Cholestenon in 200 ccm Chlf. bis zum Aufhören der Absorption; beim Eindunsten hinterbleibt ein zähes Öl, das wiederholt in wenig Essigester gelöst und durch Eingießen der Lsg. in viel PAe. wieder gefällt wird; nach dem Trocknen erhält man eine farblose, glasige M. der Zus. $C_{27}H_{44}O \cdot O_6$. — $C_{27}H_{44}O \cdot O_7$. Zur Zers. des Ozonids kocht man die Lsg. in Chlf. mit 20 Vol. W. im O-Strom; das beim Erkalten fest werdende Prod. löst man in Ä. und wäscht die äth. Lsg. mit wss. Na_2CO_3, wobei die schon von WINDAUS (l. c.) erhaltene *Ketosäure*, $C_{26}H_{42}O_3$, F. 155°, in Lsg. geht, die durch ihr Oxim, F. 191° (Zers.), und durch ihr Oxydationsprod., die dreibasische S. $C_{26}H_{42}O_6$, F. 130° (Gasentw.), identifiziert wird. Um bei der Zers. ca. 1 Mol. CO_2 zu erhalten, verkocht man das Ozonid mit verd. H_2SO_4 und fügt zur weiteren Oxydation des zuerst entstehenden Formaldehyds sehr verd. H_2O_2 hinzu. — Unter analogen Bedingungen entsteht das *Ozonid des Cholesterins*, $C_{27}H_{46}O \cdot O_3$, $[\alpha]_D^{20} = +14{,}51°$ (0,9647 g in 25 ccm der Lsg. in Chlf.), dessen Zersetzungsprodd., außer CO_2, noch nicht isoliert werden konnten. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 173. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1328—32. Juli. London. Univ. Physiol. Lab.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und **Hans Eduard Fierz**, *Die Triasogruppe.* Teil IV. *Allylasoimid.* (Teil III S. 227 u. 497.) *Allylasoimid*, $C_3H_5N_3 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N_3$, entsteht bei 2-stdg. Kochen von 50 g Allylchlorid, 100 ccm A. und 50 g Natriumazid in 150 ccm W.; man destilliert das Prod. mit Dampf, extrahiert das Destillat mit Ä. und wäscht die äth. Lsg. mit verd. H_2SO_4; leicht bewegliche Fl., $Kp._{760}$ 76,5°, $D.^{25}_{25}$ 0,924; konz. H_2SO_4 bewirkt starke Zers.; KOH ruft keine Gasentw. hervor; $SnCl_2$ macht N frei; addiert, in Chlf. gelöst, bei 0° Br_2 unter B. von *α,β-Dibrom-γ-triasopropan*, $C_3H_5N_3Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N_3$, Öl, $Kp._5$ 87°; polymerisiert sich ziemlich schnell bei 50° zu einer *Diasoaminoverb.*, $(C_3H_5N_3)_2$, farblose Tafeln aus Chlf. + PAe., F. 192° (Zers.), die zum Unterschied von der monomeren Verb. sehr empfindlich gegen verd. SS. ist, durch deren Einw. $^2/_3$ des N abgespalten wird. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 143. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1174—79. London. Royal College of Science.) FRANZ.

H. Brunner und **A. Rapin**, *Über die Hydrierung von Nitrilen in neutraler Lösung mittels aktivierter Metalle und der Legierung von Devarda.* Bei der Reduktion von Nitrilen gibt unter den aktivierten Metallen das Magnesium-Kupferpaar, erhalten durch kurzes Eintauchen von Mg-Pulver in 1%ig. $CuSO_4$-Lsg. und Waschen mit W., A. u. Ä., die besten Resultate. Bei der Legierung von DEVARDA (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) muß die Rk. durch Erwärmen eingeleitet werden. Die qualitativen Ergebnisse sind dieselben, die Ausbeuten sind bei der DEVARDAschen

Digitized by Google

Legierung höher. — Es liefern: *Cyanwasserstoffsäure:* Formaldehyd und NH_3. — *Acetonitril:* Acetaldehyd, Äthylamin und NH_3. — *Propionitril:* Propionaldehyd, Äthylamin, Methyläthylamin, Methylpropylamin u. NH_3. — *Butyronitril (n-):* Butyraldehyd, Butylamin, Dibutylamin und NH_3. — *Benzonitril:* Benzaldehyd, Benzylamin, Dibenzylamin, *Diphenyläthylenimid* (I.) u. NH_3. — *o-Tolunitril:* o-Xylylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — *m-Tolunitril:* m-Tolylaldehyd, m-Xylylamin, m-Dixylylamin, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$, u. NH_3. — *p-Tolunitril:* p-Tolylaldehyd, p-Xylylamin, p-Dixylylamin, *Ditolyläthylenimid* (II.) u. NH_3. — *o-Cyandiphenylmethan: o-Benzyl-*

I. $C_6H_5 \cdot CH > NH$; $C_6H_5 \cdot CH$

II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH > NH$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH$

bensylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — *m-* und *p-Cyandiphenylmethan: m-* und *p-Bensylbensylamin.* — Bemerkenswert ist der Abbau des Propionitrils. — Diphenyläthylenimid gibt ein sehr wl. Nitrit und Nitrat und eignet sich zur *Salpetersäurebestimmung.* Das HCl-Salz und das Phosphat sind etwas löslicher, das Sulfat ist in W. sll. — Die Salze des Ditolyläthylenimids sind etwas leichter l.

2. *Über Äthylamin als Katalysator.* Einige Tropfen *Äthylamin* leiten die Rk. zwischen CH_3J oder C_2H_5J u. Na ein. Die Wrkg. des *Acetonitrils* bei dieser Rk. (MICHAEL, Amer. Chem. Journ. **25**. 419; C. **1901**. II. 24) beruht wahrscheinlich auf seiner Reduktion zu Äthylamin. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 455—57. 18/7. Lausanne. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

C. Paal und **Josef Gerum**, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.* III. *Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium und Platin.* (II. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2209; C. **1907**. II. 213.) Veranlaßt durch die Mitteilung von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1475; C. **1908**. I. 2087) berichten Vff. über die Reduktion von Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und Zimtsäuremethylester durch mittels kolloidaler Platinmetalle aktivierten H. Da die verwendeten Präparate von kolloidalem Pd und Pt protalbinsaures oder lysalbinsaures Na adsorbiert enthalten u. ihre kolloidalen Lsgg. durch SS. gefällt werden, wobei die festen Metallhydrosole mit adsorbierter, freier Protalbin-, bezw. Lysalbinsäure ausfallen, durch Alkali aber wieder in kolloidale Lsg. gehen, so wurden die SS. in Form ihrer Na-Salze der Reduktion unterworfen. Nitrobzl. ließ sich (l. c.) zu Anilin reduzieren durch einfaches Einleiten von H in die mit kolloidalem Pd versetzte Lsg.; bei Fumarsäure usw. gelingt dagegen die Reduktion nur, wenn man die wss. Lsgg. der Na-Salze + Katalysator in mit H gefüllten, geschlossenen Gefäßen stehen läßt. Es wurden hierzu die Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 805; C. **1908**. I. 1525 beschriebenen Apparate benutzt.

Verss. mit kolloidalem Pd. Zur *Reduktion der Fumarsäure* löste man ein kolloidales Pd mit 65% Pd (welches ca. 1500 Vol. H adsorbiert) in W., gab dazu eine wss. Lsg. von (mit Na_2CO_3 neutralisierter) Fumarsäure und saugte die Fl. in die Gasbürette, welche, durch Hg abgesperrt, reinen H im Überschuß enthielt. Zur Vergrößerung der Oberfläche der Fl. brachte man die Bürette während des Vers. in annähernd horizontale Lage. Die Absorption beginnt sofort; nach 5 Min. sind 2,2, nach 30 Min. 14,6, nach 60 Min. 21,6 ccm H verbraucht. Am Ende des Vers. waren 23,51 ccm H (0°, 760 mm) in Rk. getreten; da die verwendete Fumarsäure (0,1 g) nur 19,1 ccm erfordert, so sind 4,5 ccm teils vom kolloidalen Pd adsorbiert, teils zur Umsetzung vorhandenen Luftsauerstoffs zu W. verwendet worden. Zum Schluß fällte man die Rk.-Fl. mit verd. H_2SO_4; Fumarsäure war nicht mehr aufzufinden; das Filtrat lieferte beim Ausäthern *Bernsteinsäure.* — Für die *Reduktion der Maleinsäure* wurde gleichfalls auf 0,1 g S. 0,077 g kolloidales Pd (= 0,05 g Pd) angewendet. Nach 7 Stdn. waren 30,26 ccm H adsorbiert, also 11 ccm über die

Digitized by Google

theoretisch erforderliche Menge von 19,1 ccm. Da das Pd-Präparat nur höchstens 6,5 ccm H aufnimmt, so muß ein geringer Teil der Maleinsäure weiter als bis zu der als Hauptprod. auftretenden *Bernsteinsäure* reduziert worden sein. Die Isolierung der Bernsteinsäure geschah durch Ansäuern mit verd. HCl, Abfiltrieren des Kolloids, Eindunsten des Filtrats zur Trockne und Ausziehen mit Ä.; letzterer löst nur Bernsteinsäure, während wenig Protalbinsäure neben NaCl zurückbleibt.

In gleicher Weise wurde die *Reduktion der Zimtsäure zu Hydrozimtsäure* ausgeführt. 0,1 g Zimtsäure (als Na-Salz) in W. verbrauchten (3—4 Stdn.) in Ggw. von 0,077 g kolloidalem Pd 18,86 ccm H (0°, 760 mm) statt der theoretisch erforderlichen 16,1 ccm. Die Hydrozimtsäure isolierte man nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 durch Ausschütteln mit Ä.; Krystalle aus W., F. 47—48°. — Bei einem weiteren Vers., den man mit 0,3 g Zimtsäure und ebenfalls 0,077 g Pd-Präparat anstellte, wurden in der kurzen Zeit von $2^1/_2$ Stdn. 44,44 ccm H aufgenommen (theoretisch: 48,3 ccm). — Ein dritter Vers. zeigt, daß schon sehr geringe Mengen kolloidalen Palladiums zur katalytischen Reduktion der Zimtsäure genügen; man verwendete auf 0,3 g S. 0,01 g Pd; die absorbierte H-Menge betrug 39,67 statt 48,3 ccm. — Zur *Reduktion des Zimtsäuremethylesters* löste man 0,5 g in 15 ccm Methylalkohol und gab 0,113 g eines 44,25% Pd enthaltenden Präparats in 9 ccm W. hinzu; nach 15 Stdn. waren 68,86 ccm H absorbiert (Theorie 68,6). Als Rk.-Prod. ließ sich mit Ä. *β-Phenylpropionsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_2$, ausschütteln. Diese Reduktionsmethode ist beachtenswert, weil die Hydrierung ohne Anwendung von Wärme in neutraler Lsg. erfolgt.

In einem weiteren Vers. wurde die Reduktion von Zimtsäure (0,3 g) mit 0,05 g Palladiumschwarz als Katalysator bewirkt. Nach 20 Stdn. waren 69,3 ccm H absorbiert; da nur 48,3 erforderlich sind und das Pd nur 5,5 aufnimmt, so sind 16 ccm H für weitergehende Reduktion verbraucht. In der Tat war bei der Verarbeitung des Rk.-Prod. intensiver Geruch nach Zimtaldehyd zu beobachten. Die Wrkg. des kolloidalen Pd im Vergleich zu der des Pd-Schwarz ist aus einer graphischen Darst. ersichtlich. — Schließlich wurde die Zimtsäurereduktion noch mit kolloidalem Platin durchgeführt. Man verwendete auf 0,1 g S. (als Na-Salz) 0,0902 g kolloidales, 55,4%ig. Pt (= 0,05 g Pt); in 40 Stdn. waren 21,43 ccm H aktiviert, während 16,1 ccm erforderlich sind. — Durch einen weiteren Vers. ließ sich feststellen, daß bereits einmal benutztes Pt-Hydrosol bedeutend schwächer wirkt, selbst wenn man frisches hinzusetzt. Entsprechend der schwächeren katalytischen Wrkg. im Vergleich mit Pd verläuft die Reduktion in Ggw. von Pt-Hydrosol weit langsamer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2273—82. 11/7. [10/6.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

C. Paal und **Karl Roth**, *Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. IV. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.* In ähnlicher Weise, wie im vorigen Referat angegeben, haben Vff. auch die hochmolekulare, ungesättigte Ölsäure, sowie einige Gemische von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter aliphatischer Säuren, wie sie in pflanzlichen und tierischen Fetten vorliegen, auf ihre Reduktionsfähigkeit untersucht. — Die *Reduktion der Ölsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, kann man bewirken durch Erhitzen mit HJ + P, auf elektrolytischem Wege und (FOKIN, C. **1907**. I. 324; II. 1324) durch Einleiten von H in eine mit Palladium- oder Platinschwarz versetzte äth. Lsg. der Säure. Unter Anwendung des nach PAAL, AMBERGER dargestellten kolloidalen Pd führt die Reduktion in guter Ausbeute zu *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$. — Gibt man zu einer wss. Lsg. des K-Salzes der Ölsäure (leichter l. als das Na-Salz) ein Präparat mit 61,16% Pd-Hydrosol (auf 0,5 g S. 0,05 g Pd) und läßt in H-Atmosphäre stehen, so werden 37,2 ccm H absorbiert, während 39,4 theoretisch erforderlich sind. Die gebildete

Digitized by Google

Stearinsäure isoliert man durch Fällen mit verd. H_2SO_4 und Auskochen des getrockneten Nd. mit Chlf.; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig A. besitzt die Substanz den F. 69,2° der reinen Stearinsäure. — Wird die wss. Lsg. in der H-Atmosphäre geschüttelt, so verläuft die Absorption, namentlich zu Beginn, viel schneller; bei 2 g Ölsäure und 0,05 g Pd waren nach 4 Minuten 12, nach 30 Minuten 70 ccm H aktiviert. Es wurde wiederholt H nachgefüllt und außerdem einmal noch 0,05 g kolloidales Pd (= 0,03 g Pd) zugefügt, da das vorhandene Kolloid ausflockte; schließlich waren 113,55 ccm H aufgenommen, während zur Vollendung des Prozesses 157,6 ccm notwendig gewesen wären. Die Ausbeute an reiner Stearinsäure betrug ca. 60% der Theorie.

Reduktion der Fette. Während die Fette leicht Halogene addieren, verhalten sie sich gegen nascierenden H indifferent. Die allein anwendbaren neutralen Reduktionsmittel, z. B. Al-Amalgam, wirken, selbst bei wochenlanger Versuchsdauer, auf alkohollösliche Fette nicht ein. Der Reduktion in Ggw. von kolloidalem Pd wurden zwei pflanzliche Fette, Ricinusöl und Olivenöl, und ein tierisches, Lebertran, unterworfen; diese Prodd. besitzen hohe Jodzahlen, sind also reich an Glyceriden ungesättigter Säuren. Durch Feststellung der Jodzahl u. Messung des adsorbierten H läßt sich der Verlauf der Hydrierung verfolgen. — Zur Ausführung des Vers. löste man das *Ricinusöl* (0,5 g) in A., gab die konz. wss. Lsg. von 0,081 g kolloidalem Pd und dann etwas Ä. hinzu, um ausgeschiedenes Öl wieder in Lsg. zu bringen; es wurden 32,86 ccm H verbraucht (auf Grund der Jodzahl 84,4 berechnen sich 36,8 ccm). Das mit Chlf. isolierte, hydrierte Fett bildet einen schwach gelben Talg, der bei 69° erweicht, bei 77° geschmolzen ist; wl. in h. A., etwas leichter in Ä., ll. in Chlf. und noch mehr in CS_2; bei langsamer Abscheidung aus A. beobachtet man 3 verschiedene Krystallfraktionen. Aus der Jodzahl (1,9) folgt, daß die Hydrierung fast vollständig ist. — Ein weiterer Vers. wurde ohne Zusatz von Ä. und unter Schütteln ausgeführt; dabei wurde etwas mehr als die theoretische H-Menge verbraucht; das Reaktionsprod. bildet eine fast weiße, harte, krystallinische M., die bei 77° sintert, bei 81° geschmolzen ist; Jodzahl 0,65. Aus 1 g Ricinusöl erhielt man 1,02 g Reduktionsprod.

Olivenöl ließ sich nicht in derselben Weise reduzieren, da beim Zusammengeben der Lsgg. stets Abscheidung erfolgte, und deshalb die Reduktion nicht zu Ende ging; letztere gelang erst, als das Öl in Form einer wss. Emulsion angewendet wurde. Zu diesem Zwecke emulgierte man 1 g Öl mit 0,5 g gepulvertem, arabischem Gummi und 0,75 g W., verdünnte mit W., gab 0,081 g kolloidales Pd in W. hinzu und schüttelte in H-Atmosphäre. Die Reduktion geht viel langsamer vor sich, und man ist schließlich genötigt, den Druck des H auf $^1/_3$—$^1/_2$ Atmosphäre zu bringen und das Schüttelrohr von Zeit zu Zeit in W. von 60—70° zu tauchen, um eine weitere Absorption herbeizuführen. Das Erwärmen ist nötig, weil die Fetttröpfchen der Emulsion allmählich erstarren und so die Einw. des H hindern. Trotzdem sich aus der Jodzahl für Olivenöl (81—82) nur 71,8 ccm H berechnen, wurden in Wirklichkeit 224 ccm verbraucht, und die Jodzahl des hydrierten Fettes war noch 9. Letzteres bildete einen weißen, krystallinischen Talg, der bei 43° weich wurde und bei 47° geschmolzen war; wl. in h. A. und Ä.; ll. in Chlf. und CS_2; aus A.-Chlf. wird die Substanz in radialfaserigen Kügelchen erhalten. — Ein Olivenöl anderer Herkunft gab dasselbe Resultat; der Verbleib des zuviel verbrauchten H bedarf noch der Aufklärung. — In gleicher Weise wurde die *Reduktion des Lebertrans* bewirkt. Auf 2 g Fett verwendete man 0,081 g Pd-Präparat; es wurden 313,28 ccm H absorbiert, statt 238 ccm, wie nach der Jodzahl (135,8) zu erwarten gewesen wäre. Das Reaktionsprod. bildet eine weiße, krystallinische M., die bei 43° zu schm. beginnt und bei 45° vollständig geschmolzen ist; sll. in h. Chlf. und k. CS_2; wl. in A. und Ä.; aus Chlf.-A. fällt es in feinen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln;

Digitized by Google

Jodzahl 3. Die charakteristischen Farbenrkk. des Lebertrans mit kons. H_2SO_4 und HNO_3 zeigt das reduzierte Fett nicht mehr. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2282—91. 11/7. [10/6] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) JOST.

S. P. L. Sörensen und **A. C. Andersen**, *Studien über Aminosäuresynthesen. VII. Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure).* Vff. geben zunächst ein synthetisches Verf. an, das auf eine einigermaßen einfache Weise eine gute Ausbeute an racemischem *Prolin* liefert. — Bei der Spaltung des Arginins durch Barytlauge ließ sich kein Prolin isolieren, hingegen eine so große Ornithursäuremenge, daß diese ca. $^2/_3$ der nach der Gleichung:

$$NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + H_2O = NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + CO(NH_2)_2$$

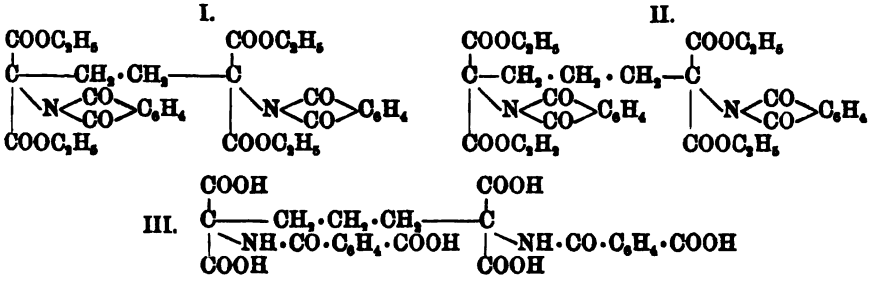
berechneten Ornithursäuremenge entspricht.

Experimenteller Teil. 1. *Darstellung von Prolin.* $^1/_5$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester werden mit 500 g Trimethylenbromid behandelt, der Überschuß des letzteren mit Wasserdampf abgetrieben, das nach Abkühlung zurückgebliebene gelbe Öl (zu ca. 80% γ-Brompropylphthalimidmalonester) in 250 ccm absol. A. gelöst und 10 g gepulvertes NaOH zugesetzt, nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade weitere 20 g und dies nach 2 Stdn. wiederholt. Die so entstandene gallertige M. wurde in 200 ccm W. gel., eingedampft, der Rest in $^1/_2$ l W. gel., nach Zusatz von 200 ccm kons. HCl bis zur breiartigen M. eingedampft. Die von Kochsalz und Phthalsäure befreite Lsg. wurde bis zum Sirup auf dem Wasserbade eingeengt, nach Trocknen im Exsiccator mit 100 ccm absol. A. angerührt, wobei die salzsauren Salze der Aminosäuren in Lsg. gingen. Die alkoh. Lsg. wurde mit W. verd., der A. abdestilliert und die HCl durch Bleiweiß und Silbercarbonat eliminiert. Die farblose Fl. wird zum Sirup eingedampft, die über H_2SO_4 getrocknete erstarrte M. mit 100 ccm 93%ig. A. verrieben, wobei die Hauptmenge des Prolins in Lsg. ging. Der alkoh. Rückstand wurde in W. gel. und die Lsg. mit Kupfercarbonat erwärmt. Durch Eindampfen wurde das charakteristische Kupfersalz, $(C_5H_8O_2N)_2Cu, 2H_2O$, in völlig reinem Zustande gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug 87% der berechneten.

2. *Spaltung des Arginins durch Barytlauge.* Das als Ausgangsmaterial benutzte Argininkupfernitrat, $[(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 3H_2O]$, enthielt 9,43% statt des berechneten 9,16% W. Die Lsg. der freien Base (mit 1,775 g N) wurde im ganzen 88 Stdn. auf dem Wasserbade mit Barytlauge (16 mal je 200 ccm $^4/_{10}$-n. Barytlauge) erwärmt und das NH_3 (mit 0,843 g N, aus der Harnstoffmenge berechnet 0,8875 g) in vorgelegter H_2SO_4 aufgefangen. Die von Baryt befreite Lsg. (200 ccm) wurde zur Trennung von Ornithin (wie auch von kleinen Mengen Harnstoff, Guanidin und unzersetztem Arginin) von etwa vorhandenem Prolin mit 5 ccm 5-n. HCl und mit gesättigter Quecksilberchloridlsg. (1000 ccm) versetzt und mit 1500 ccm $^4/_{10}$-n. Barytlauge gefällt. Es wurde Prolin (in faßbarer Menge) nicht gebildet. Der vom Hg befreite Nd. wurde in W. gel., bis auf 100 ccm im Vakuum eingedampft und der Benzoylierung unterworfen (mit 28 g Benzoylchlorid und 220 ccm 2-n. NaOH). Die Gesamtausbeute an *Ornithursäure* (6,88 g) betrug 64% der aus der Gleichung (s. o.) berechneten Menge. Die Spaltung des Arginins durch Erwärmen mit Barytlauge verläuft wohl unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen im großen und ganzen nach der Gleichung von SCHULZE und WINTERSTEIN (s. o.), d. h. unter B. von Ornithin und Harnstoff, und dieser zerfällt weiter in CO_2 und NH_3. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 236—49. 8/7. [29/5.] [deutsch] und Compt. rend. du Lab. de CARLSBERG **7**. 72—84. [Januar] [französ.]. Kopenhagen. Valby. CARLSBERG Lab.) RONA.

Digitized by Google

S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen, *Studien über Aminosäuresynthesen.* VIII. *Diaminodicarbonsäuren und Oxyaminosäuren.* Bei dem Verf. zur Darst. von *α,α₁-Diaminoadipinsäure* und *α,α₁-Diaminopimelinsäure* wurden entsprechend den früheren Synthesen der Vff. verfahren. Bei der Umsetzung zwischen 2 Mol. Natriumphthalimidmalonester und 1 Mol. Äthylen-, bezw. Trimethylenbromid entstehen die entsprechenden Äthylen (I.), bezw. Trimethylendiphthalimidmalonester (II.). Durch Behandlung dieser Ester mit Basen und nachfolgendem Eindampfen mit HCl vollzieht sich die Spaltung in bekannter Weise, indem z. B. die Trimethylenverb. durch Erwärmen mit Barytlauge A. und das Ba-Salz der Trimethylendiphthal-



aminsäuremalonsäure (III.) liefert, die durch Eindampfen mit HCl in CO_2, Phthalsäure und *α,α₁-Diaminopimelinsäure* gespalten wird. Die Ausbeute an letzterer betrug ca. 90% der Theorie (mit Trimethylendiphthalimidmalonester als Ausgangsmaterial). Ebenso gut wird die Ausbeute an *Diaminoadipinsäure*, wenn die Spaltung der Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure zuerst im Vakuum bei 100—105° 24 Stdn. erwärmt wird, wobei CO_2 u. ein wenig Phthalsäure abgespalten werden, und erst nachher die Erwärmung mit Barytlauge und das Eindampfen mit HCl vorgenommen wird.

Die Ausbeuten an den entsprechenden *Phthalimidmalonestern* waren hingegen nicht befriedigend. — Bei der Darst. des *Äthylendiphthalimidmalonesters* ist es zweckmäßig, einen nicht zu geringen Überschuß an Äthylenbromid zu verwenden. Beim Anrühren des öligen Reaktionsprod. mit Ä. fiel ein Teil krystallinisch aus, ein Teil geht in Lsg. Das krystallinische Prod. ist ein Gemisch von Äthylendiphthalimidmalonester (Ausbeute ca. 25%) und dem *Lacton des β-Oxäthylphthalimidmalonesters* (30—40% der berechneten). Bei Erwärmung des Gemisches mit NaOH wird das Lacton verseift u. geht in Lsg., die Äthylenverb. bleibt hingegen unbeeinflußt u. kann durch Waschen mit W. vollständig gereinigt werden. — Aus dem Gemisch läßt sich das *Lacton* durch Auskochen und wiederholtes Umlösen aus absol. A. einigermaßen rein gewinnen. Das Lacton bildet ein verzügliches Material für die Darst. der *α-Amino-γ-oxybuttersäure*. Die bei Behandlung des Gemisches mit NaOH resultierende alkal. Lsg. gibt beim Eindampfen mit HCl ein Gemisch von NaCl, Phthalsäure und dem salzsauren Salz dieser Aminosäure, bezw. ihres Lactons. — Das aus der äth. Lsg. gewonnene Öl enthält geringe Mengen Äthylenverb., größere des Lactons, wahrscheinlich β-Bromäthylphthalimidmalonester, ferner „glycingebende Verunreinigungen". Bei der Spaltung des Öls mit NaOH und nachfolgender Eindampfung mit HCl wurde durch 80%ig. A. die Hauptmenge des Glycins entfernt und die Oxyaminosäure in *Form der Dibensoylverb.* in einigermaßer guter Ausbeute erhalten. Daneben (und neben etwas Hippursäure) konnte eine geringe Menge *Bensoyl-α-aminobuttersäure* isoliert werden.

Bei der Darst. des *Trimethylendiphthalimidmalonesters* wurde zuerst aus Natriumphthalimidmalonester und Trimethylbromid der γ-Brompropylphthalimidmalonester

Digitized by Google

dargestellt; beim Erwärmen des so gewonnenen Öls mit der dem Br-Gehalt entsprechenden Menge Natriumphthalimidmalonester wurde eine reichliche Menge Trimethylendiphthalimidmalonester gebildet. Beim Erwärmen des Reaktionsprod. mit Ä. bleibt die Substanz fast rein (Ausbeute 50%) zurück. Aus der äth. Lsg. ließ sich noch 10% vom N des Phthalimidmalonesters in Form reiner Dibenzoyldiaminopimelinsäure u. ca. 4% als Prolin-Cu-Salz isolieren.

Bezüglich der Löslichkeit der geraden und ungeraden Glieder der Diaminodicarbonsäurereihe in W. ist zu bemerken, daß C_6 (wie C_4, C_8, C_{10}) selbst in sd. W. wl. ist, dagegen C_7 (wie C_9) in k. W. ziemlich wl., in w. W. ll. ist und krystallisiert beim Abkühlen nicht wieder aus.

Die Fraktionierung komplizierter Oxyaminosäuren wird möglicherweise erreicht, indem durch Benzoylierung die basische Funktion der Aminosäuren abgesättigt und dadurch ermöglicht wird, die Mischung von Benzoylierungsprodd. auf ganz ähnliche Weise wie andere Säuregemische zu trennen. Als Vorvers. studierten Vff. das Verhalten einiger Oxyaminosäuren (Serin, α-Amino-γ-oxybuttersäure α-Amino-δ-oxyvaleriansäure) und einiger Diaminodicarbonsäuren (Diaminoadipinsäure und Diaminopimelinsäure) bei Benzoylierung unter verschiedenen Umständen eingehend. Beim Benzoylieren in ausgeprägt alkalischer Flüssigkeit werden nur die Aminogruppen benzoyliert, u. es resultieren die verhältnismäßig ll. *Monobenzoylsubstitute;* bei Benzoylierung in ungefähr neutraler Lsg. erhält man als Hauptprodukt die so gut wie unl. *Dibenzoylsubstitute.* Werden diese mit ganz schwacher NaOH erwärmt, wird nur der an die Oxygruppe gebundene Benzoylrest abgespalten, und die Monobenzoylverbb. können fast in berechneter Menge isoliert werden. Die Diaminocarbonsäuren lassen sich sowohl in alkal., wie auch in ungefähr neutraler Lsg. unter B. von in W. so gut wie unl. Dibenzoylsubstitute glatt benzoylieren; diese Prodd., wie auch die Benzoylsubstitute der einfachen Aminosäuren (z. B. Hippursäure) werden mit $^1/_{10}$-n. NaOH gar nicht oder in ganz geringem Grade zers.

Experimenteller Teil. A. α,α_1-Diaminoadipinsäure und α-Amino-γ-oxybuttersäure. 1. Äthylendiphthalimidmalonester. $^1/_2$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester wurden mit 250 g Äthylenbromid im Ölbad bei 150—170° 48 Stdn. behandelt, das nach Abtreiben des Äthylenbromids mit Wasserdampf zurückgebliebene Öl mit $^1/_4$ l Ä. schwach erwärmt. Der so gewonnene krystallinische Nd. wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1200 ccm NaOH 1 Stde behandelt u. $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. — Der Äthylendiphthalimidmalonsäureester, $C_{32}H_{32}N_2O_{12}$, schm. bei 209—210° (Bloc Maquenne), aus Benzol lange, prismatische Krystalle; unl. in W., Ä., Lg., wl. in W., swl. in k., absol. A.; ll. in Chlf., ziemlich ll. in h., swl. in k. Bzl. Bei gewöhnlicher Temp. selbst von 2-n. NaOH nicht zers., in der Wärme schon durch $^1/_2$-n. NaOH. — 2. Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure. 76 g Äthylendiphthalimidmalonester mit A. durchfeuchtet, werden mit einer 60—70° w. Lsg. von 60 g NaOH in 120 ccm W. versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen werden 120 ccm 5-n. HCl hinzugefügt, dann langsam mit 250 ccm gut gekühlter, konz. HCl gefällt. Die Äthylendiphthalaminsäuremalonsäure ($C_{24}H_{30}N_2O_{14} + 2H_2O$) fällt in kurzen, dicken Krystallen, rektanguläre Körper mit abgerundeten Ecken. Ausbeute 91,3%. Bei Fällung bei Zimmertemperatur enthält sie weniger als 2 Mol. W. F. unscharf schm. bei 240° (B. M.), aber auch bei 210° Zers. Ist in den üblichen neutralen Lösungsmitteln unl., das Na-Salz in W. ll., das Ba-Salz wenig oder unl. — 3. α,α_1-Diaminoadipinsäure. 59,6 g wasserhaltige Äthylendiphthalaminosäuremalonsäure wurden bei 105° und 40 mm Druck 24 Stdn. stehengelassen, wobei ein Gewichtsverlust von 20,5 g erfolgte. Das so erhaltene Pulver wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade mit 2 l $^4/_{10}$-n. Barytlauge erwärmt und mit 100 ccm konz. HCl eingedampft. Die

Digitized by Google

breiartige M. wurde mit $^1/_2$ l 33%ig. HCl durchgeknetet, die salzsaure Lsg. auf ca. $^1/_4$ l eingedampft und mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der eingeengten, wss., mit NH_3 neutralisierten Lsg. fallen prismatische Krystalle von Diaminoadipinsäure aus. Ausbeute 92% der Theorie. Die Diaminoadipinsäure, $C_6H_{12}N_2O_4$, schmeckt nicht süß, schm. nicht bei 275° (B. M.), wird aber bei dieser Temp. allmählich ners. Ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unl., in ganz schwacher H_2SO_4 und HCl wl., in 5-n. H_2SO_4 u. 5-n. HCl ll., in noch stärkerer HCl wegen D. des salzsauren Salzes wieder weniger l. In HCl-gesättigtem A. unl. In Ammoniakwasser swl., in NaOH ll., das Cuprisalz unl. Salzsaure, einigermaßen starke Lsgg. werden von Phosphorwolframsäure gefällt. Das Phosphorwolframat ist körnig krystallinisch, u. Mk. dicke, vielflächige Formen. In sd. W. unl. in reichlichem Überschuß von Phosphorwolframsäure l. — 4. Lacton des β-Oxäthylphthalimidmalonesters, $C_{15}H_{13}NO_6$, aus A. flache Prismen, schm. bei 132° (B. M.); ll. in Chlf., w. A., w. Bzl., wl. in k. A., k. Bzl., swl. in Ä., Lg. Von 2-n. NaOH leicht gel.; auch von ganz verd. NaOH gel.

5. α-Amino-γ-oxybuttersäure. Die *Benzoylverb.* aus der bei der Darst. des Äthylendiphthalimidmalonesters gewonnenen, alkal. Lsg. erhalten (Darst. siehe Original) wurde in salzsaurer Lsg. auf dem Wasserbade 1 Stde erwärmt, wodurch sie in das entsprechende, neutral reagierende, ziemlich wl. *Lacton*, $C_{11}H_{11}NO_3$, überführt wird. Aus W. prismatische Krystalle, F. 145° (B. M.). Ausbeute 28%. Die *Dibenzoyl-α-amino-γ-oxybuttersäure*, $C_{18}H_{17}NO_5$, aus den öligen Nebenprodd. (Darst. cf. Original) aus 93% A. dünne Blättchen (Ausbeute ca. 10%), schm. bei 210—211°. — Darst. von *α-Amino-γ-oxybuttersäure aus den Benzoylsubstituenten.* $^1/_{10}$ g-Mol. Dibenzoylverb. wurden im Ölbad, mit 2 l 20%ig. HCl bis zum schwachen Kochen 16 Stdn. erhitzt, die klare Lsg. auf dem Wasserbad eingeengt, mit Ä. extrahiert, weiter eingeengt; der Rückstand in W. gel., die Lsg. mit 400 ccm $^4/_{10}$-n. Barytlauge kurz erwärmt. Nach Entfernung von Cl und Ba eingedampft, der Rückstand mit A. gewaschen. Ausbeute 98,4%. Aus 80%ig. A. seidenglänzender Nd., u. Mk. Nadeln. Die Säure ($C_4H_9NO_3$) hat keinen scharfen F., bei 207° (B. M.) sogleich, bei 200° in wenigen Sekunden. Ist süß, ll. in W., wl. in A. — *Cu-Salz*, $C_8H_{16}N_2O_6Cu$.

B. α,α_1-Diaminopimelinsäure. 1. Trimethylendiphthalimidmalonester. Aus $^1/_5$ g-Mol. Natriumphthalimidmalonester wurde der γ-Brompropylphthalimidmalonester dargestellt, das so gewonnene Öl (79,7 g) in Ä. gel. und die äth. Lsg. über frisch dargestellten alkoholfreien Natriumphthalimidmalonester gegossen, 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Die nach Auslaugen mit W. zurückgebliebene, dickflüssige M. wurde mit Ä. ausgekocht, der ungel. gebliebene Trimethylendiphthalimidmalonester, $C_{23}H_{24}N_2O_{12}$, aus ca. $^3/_4$ l absol. A. umgelöst. Flache Nadeln. Ausbeute ca. 50%. Schm. bei 149° (B. M.); ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., wl. in k. A., Ä., Lg. — 2. α,α_1-Diaminopimelinsäure. $^2/_{15}$ g-Mol. Trimethylendiphthalimidmalonester wurden in ca. 1 l A. gel. mit einer Lsg. von 200 g Bariumhydroxyd in 400 ccm w. W. gel. auf dem Wasserbad ein paar Stdn. erwärmt, $^1/_2$ l A. und $^1/_2$ l W. zugesetzt und die Erwärmung bis zur Verdampfung des A. fortgesetzt. Der Rückstand wurde in W. und HCl gel., eingedampft u. $^1/_2$ l kons. HCl zugesetzt. Die salzsaure Lsg. wurde stark eingedampft, mit Ä. extrahiert, weiter eingedampft, in W. gel. mit Barytlauge neutralisiert, das Cl und Ba mit $AgSO_4$ gefällt, die Lsg. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Ä. angerührt. Die rohe Diaminopimelinsäure (14,2 g) wurde in 400 ccm w. W. gel. u. 200 ccm absol. A. allmählich zugesetzt. Im Laufe 1 Stunde erstarrt die ganze M. krystallinisch. Die so gewonnene reine Säure, $C_7H_{14}N_2O_4$, schmeckt nicht süß, schm. nicht bei 300°, wl. in w., leichter l. in k. W. In allen anderen üblichen Lösungsmitteln unl. In Alkalien und Säuren, auch kons. u. alkoh. HCl, ll. *Cu-Salz* unl. Selbst ziemlich schwache Lsgg. der S. werden durch Phosphorwolframsäure gefällt; u. Mk.

Digitized by Google

kurze, dicke Nadeln; im Überschuß des Fällungsmittels unl., ziemlich ll. in w. W. — Die Dibenzoyldiaminoadipinsäure ist in allen üblichen neutralen Lösungsmitteln äußerst wl., die entsprechende Pimelinsäureverb. in W. fast unl., ist hingegen in 25%ig. A. l., in absol. A., Aceton, Essigester ll. Ebenso verschieden ist die Löslichkeit der salzsauren Salze in konz. HCl. Die *Dibenzoyldiaminopimelinsäure*, $C_{21}H_{22}N_2O_6$, aus den Prodd. bei der Darst. von Trimethylendiphthalimidmalonester gewonnen (s. Original) wird mit Vorteil zur Gewinnung der reinen Säure benutzt.

C. Benzoylierungsversuche. Die Benzoylierung wurde ausgeführt: a) In alkal. — ca. $^1/_2$-n. — Lsg. b) In ganz schwach alkal. Lsg., so daß diese während der Benzoylierung stets neutral oder ganz schwach alkal. war. c) Benzoylierung der Monobenzoyloxyaminosäuren in ganz schwach alkal. Lsg., wobei diese teilweise in Dibenzoylsubstitute umgebildet wurden. d) Erwärmung der Benzoylsubstitute mit $^1/_{20}$-n. NaOH. Gewöhnlich wurde 4 mal die berechnete Menge Benzoylchlorid verwendet, und dasselbe ist, wie die NaOH, in 10 Portionen in Zwischenräumen von $^1/_2$ Stde. zugesetzt. 1. α-Amino-δ-oxyvaleriansäure. Benzoylierung nach a). Erhalten wurde die *Monobenzoyl α-amino-δ-oxyvaleriansäure* (Ausbeute 95%), kurze, vielflächige Krystalle. Ll. in w., wl. in k. W., ll. in A., in den anderen Lösungsmitteln swl. Schm. bei ca. 170° (B. M.) unscharf. *Ba-Salz*, fest, ll. in W. und A. — Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyl-α-amino-δ-oxyvaleriansäure*. Aus 55%ig. A. flache Tafeln. In w. W. wl.; ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Chlf., Ä., Bzl., swl. in Lg. F. 164—165° (B. M.). Ausbeute 85%. — 2. α-Amino-γ-oxybuttersäure. Benzoylierung nach a). Erhalten die *Monobenzoyl-α-amino-γ-oxybuttersäure;* ll. in A., Aceton, Essigester, ziemlich wl. in Ä., Chlf., Bzl. In k. W. ziemlich wl.; beim Erwärmen geht sie in Lsg., wird aber leicht in das Lacton umgebildet. Aus W. nadelförmige Krystalle. F. unscharf 138° (B. M.). *Ba-Salz*, in W. wl., in A. fast unl. Aus wss. Lsg. bei Zusatz von A. prismatische, wasserfreie Krystalle. — *Benzoyl-α-amino-γ-oxybuttersäurelacton;* aus W. prismatische Krystalle. In w. W. ll., in k. wl. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., Ä., Lg. F. 144—145° (B. M.). Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyl-α-amino-γ-oxybuttersäure*, auch in sd. W. wl., ll. in A., Aceton, Essigester in der Wärme, wl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. F. 210—211° (B. M.). — 3. Serin. Benzoylierung nach a). Erhalten *Monobenzoylserin* (Ausbeute 74%). Leicht in w. W., wl. in k. W. Tafeln. F. 171° (B. M.). Ll. in A., Aceton, Essigester, schwer oder unl. in Ä., Chlf., Bzl. — Benzoylierung nach b). Erhalten *Dibenzoylserin*, aus Bzl. feine Nadeln. Wl. in sd., unl. in k. W., ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf. Einigermaßen ll. in w. Bzl., wl. in k. Bzl., Ä., Lg. F. 124° (B. M.). — 4. α,α_1-Diaminopimelinsäure. Benzoylierung nach a). Erhalten *Dibenzoyldiaminopimelinsäure*, aus 25%ig. A. klumpiger Nd.; u. Mk. feine Nadeln. Swl. in sd. W., ll. in A., Aceton, Essigester, wl. in Ä., Chlf., Bzl., Lg. F. unscharf bei 220° (B. M.). Benzoylierung nach b), erhalten Dibenzoyldiaminopimelinsäure. Erleidet bei Behandlung nach d) keine Veränderung. — 5. α,α_1-Diaminoadipinsäure. Benzoylierung nach b). Erhalten die *Dibenzoyldiaminoadipinsäure*, swl. in den üblichen Lösungsmitteln. Aus der alkoh. Lsg. nach Zusatz von W. mikrokrystallinisch. F. 270—275° (B. M.) unter Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 250—304. 8/7. [29/5.] und Compt. rend. des Travaux du Lab. de CARLSBERG 7. 85—137. [März.] Kopenhagen. Valby CARLSBERG Lab.)

ROHA.

C. S. Hudson und **F. C. Brown**, *Die Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers. Milchzucker (Lactose)* kann aus Lsgg. in 2 Formen krystallisieren, als Monohydrat $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ und in anhydrischer Form als Milchzucker-β-anhydrid $C_{12}H_{22}O_{11}$. Jede dieser beiden krystallinischen Formen geht, wenn sie in W. gel.

Digitized by Google

wird, teilweise in die andere über, bis beide Formen in der Lsg. sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Ein vom β-Anhydrid verschiedenes α-Anhydrid entsteht, wenn das Monohydrat bis zur Gewichtskonstanz auf 125° erhitzt wird. Dieses α-Anhydrid ist deutlich hygroskopisch, löst sich im W. unter beträchtlicher Wärmeentw., und seine frisch bereiteten Lsgg. sind mit denen des hydratisierten Milchzuckers identisch. Das α-Anhydrid ist demnach bei Ggw. von W. unbeständig u. geht beim Lösen sofort in das Hydrat über. Über Messungen der Geschwindigkeit, in der sich das Gleichgewicht zwischen Hydrat u. β-Anhydrid herstellt, und die Mengenverhältnisse, in denen beide Formen schließlich in der Lsg. vorhanden sind, ist früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1065; C. **1904**. II. 1291) berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung betrifft eine Unters. der *Lösungswärmen der drei Formen des Milchzuckers*. Die Lösungswärmen sind keine einfachen Größen, weil das Lösen jeder Form meist dadurch kompliziert wird, daß ein zweiter Wärmeeffekt durch den Übergang in das stabile Gemisch aus Hydrat u. β-Anhydrid veranlaßt wird. Diese komplexen Wärmeeffekte unterscheiden Vff. folgendermaßen: „Anfangslösungswärme" ist die Wärme, die erzeugt wird, wenn jede der drei Formen unter solchen Bedingungen gelöst wird, daß der Übergang in das stabile Gemisch aus Hydrat u. β-Anhydrid sehr stark verlangsamt wird. „Endlösungswärme" bezeichnet die Gesamtwärme, die entsteht, wenn eine der Formen in Lsg. geht unter Bildung einer das stabile Gemisch enthaltenden Lsg. „Übergangswärme" ist die Wärme, die erzeugt wird, wenn eine gegebene Menge der einen Form in der Lsg. in eine äquivalente Menge der anderen Form übergeht.

Die Unters. führte zu den folgenden Ergebnissen: Jede der drei Formen des Milchzuckers zeigt zwei Lösungswärmen, je nachdem die Ausgleichsrk. sehr schnell oder sehr langsam verläuft. Bei 20° wurden calorimetrisch folgende Größen dieser Wärme ermittelt:

	Hydrat	α-Anhydrid	β-Anhydrid
Anfangslösungswärme	−12,0 g-cal.	+7,3 g-cal.	−2,3 g-cal.
Endlösungswärme	−11,4 „	+7,9 „	−2,7 „
Übergangswärme ins β-Anhydrid . . .	+ 1,0 „	+1,0 „	—

Der Umstand, daß die Übergangswärme beim Hydrat und beim α-Anhydrid gleich ist, bestätigt die Anschauung, daß das α-Anhydrid beim Lösen sofort in das Hydrat übergeht, aus dem sich langsam, entsprechend der Gleichung:

$$C_{12}H_{24}O_{12} \rightleftharpoons H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$$

β-Anhydrid bildet. Die Anfangslösungswärme des Hydrats steigt bei Erhöhung der Temperatur um einen Grad, um ca. 0,1 Cal. Beim Verdünnen konz. (0,5 mol. oder mehr) Milchzuckerlsgg. tritt eine sehr geringe Wärmeentw. ein. Diese kann nicht durch eine Veränderung des Gleichgewichtszustandes mit der Konz. veranlaßt sein, weil sie bei Zimmertemperatur augenblicklich auftritt, während Veränderungen des Gleichgewichtszustandes bei dieser Temperatur nur sehr langsam verlaufen. Bei schwächeren, als 0,3 mol. Lsgg. ist die Lösungswärme unabhängig von der Konz. Zur Darst. von reinem *Milchzucker-β-anhydrid* kocht man eine bei 100° gesättigte Lsg. von käuflichem, krystallisiertem Milchzucker in einem am besten innen gerauhten Kupferbecher, bis der Kp. auf 104—105° gestiegen ist, u. hängt den Becher 24 Stdn. lang in sd. W. oder Dampf. An der Oberfläche bildet sich dann bald eine Krystallkruste, die ein weiteres Verdunsten verhindert. Man gießt nun die dickflüssige Mutterlauge durch ein in die Krystallkruste gestoßenes Loch möglichst vollkommen ab, preßt die aus dem Becher entfernten Krystalle (unter Ausschluß der am Boden befindlichen) zwischen Filtrierpapier ab, reinigt sie sofort durch Dekantation mit

Digitized by Google

auf 140° erhitztem Glycerin u. wäscht sie dann mit A. u. Ä. Die so dargestellten Krystalle enthalten keine Spur des Hydrats. Dies geht daraus hervor, daß sie sich in einer bei 20° gesättigten, filtrierten u. auf 0° abgekühlten Lsg. des Hydrats lösen, ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Eine in der angegebenen Weise hergestellte Lsg. des Hydrats ist übersättigt in bezug auf das Hydrat, u. ungesättigt in bezug auf das β-Anhydrid. Diese Methode zur Prüfung auf Hydrat ist sehr genau. Das β-Anhydrid hat D.^{20} 1,59, das Hydrat 1,54.

Die betreffs der Lösungswärmen ermittelten Daten beweisen, daß die krystallinische Substanz, die aus k., stabilen Milchzuckerlsgg. durch A. u. Ä. gefällt wird, nicht, wie früher angenommen wurde, eine reine Substanz, sondern ein mechanisches Gemisch aus Hydrat und β-Anhydrid ist. Löst man die gefällte Substanz wieder in W., so zeigt die Lsg. keine Multirotation, weil Hydrat u. β-Anhydrid ungefähr in demselben Verhältnis zugegen sind, wie in stabilen Lsgg. Ändert sich die Temperatur einer stabilen Milchzuckerlsg. plötzlich, so kann man einen geringen thermischen Verzug im Drehungsvermögen beobachten. Dies deutet darauf hin, daß bei ansteigender Temperatur zwischen 0 u. 100° die Hydratation etwas gesteigert wird. Aus den Löslichkeiten des Hydrats bei 15 und 25° berechnet sich die Endlösungswärme zu —11,5, ein Wert, der mit dem bei 20° calorimetrisch ermittelten Werte —11,4 übereinstimmt. (Journ. Americ. Chem Soc. **30**. 960—71. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

E. Berl und **Watson Smith jun.**, *Über einige einfache und zusammengesetzte Ester der Cellulose.* Ein Teil der Arbeit ist bereits nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1837; C. **1908**. II. 299 referiert. Vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 903; C. **1907**. I. 1108. — *Acetylnitrocellulose* gibt in w. Eg. mit Phenylhydrazin die *Verbindung* $C_{24}H_{32}O_7(NO_3)_4(CO_2CH_3)_3 \cdot N_2HC_6H_5$; hellgelbe, aus feinen Fasern bestehende M. (aus Aceton-W.), ll. in Chlf., Aceton und Acetessigester. Aus der Lsg. in letzterem lassen sich zähe, hellgelbe, opake Films erhalten.

Die Zers. von Nitroderivaten der Cellulose, Stärke, Glucose und Lävulose durch Alkalien. Die Einw. von alkoh. NaOH auf *Nitrocellulose* unter 30° führt zu einer *Tetranitrocellulose*, $C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$, und *Oxybrenztraubensäure* (vergl. WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 400; C. **91**. I. 530). Die durch Lösen in h. A. und Ausfällen mit W. zu reinigende *Tetranitrocellulose* bildet ein amorphes, weißes Pulver, ll. in A., Aceton, kons. Essigsäure. Sie stellt wahrscheinlich ein Zwischenprod. beim Abbau des Nitrocellulosemoleküls dar; Endprodd. sind hauptsächlich Oxal- und Ameisensäure. Mit Essigsäureanhydrid und etwas kons. H_2SO_4 gibt sie ein Gemisch von *Endecaacetylmononitrocellulose*, $C_{24}H_{29}O_5(OCOCH_3)_{11} \cdot (NO_3)$, und *Dodecaacetylcellulose*, $C_{24}H_{28}O_5(OCOCH_3)_{12}$, als weißes Pulver, ll. in A., Aceton, Acetessigester, Chlf. — Phenylhydrazin liefert mit Tetranitrocellulose in w. Eg.-Lsg. die *Verb.* $C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4N_2HC_6H_5$, welche aus Acetessigesterlsg. in zähen, orangegelben Films erhalten werden kann. — Die über das Pb-Salz zu isolierende u. zu reinigende *Oxybrenztraubensäure* ist ein hellbraunes, an der Luft unter Wasseraufnahme zerfließendes Pulver (aus kons., wss. Lsg. mit absol. A.). Optisch-aktiv, wahrscheinlich infolge Verunreinigung. Sie ist leicht oxydabel und vergärbar u. wird durch Penicillium glaucum im Verlauf einiger Wochen zerstört. — Das *Anilid*, $HO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, entsteht mit w. Anilin; weiße, durchsichtige Nadeln (aus A.), F. 178°; reagiert in wss. Lsg. sauer, ist nicht optisch-aktiv. — Das aus Oxybrenztraubensäure mit Phenylhydrazin erhältliche *Osazon*, $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, läßt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus Bzl. in 2 Fraktionen vom F. 145—146° und 215—216° zerlegen. Die höher schm. Form bildet feine, blauschwarz glänzende Kryställchen, zerrieben ein citronengelbes Pulver.

Digitized by Google

Nitroglucose (13,3% N) gibt mit alkoh. NaOH ebenfalls neben einem partiell denitrierten Prod. (8,21% N) Oxybrenztraubensäure. — Aus *Nitroldvulose* (12,74% N) erhält man analog ein partiell denitriertes Prod. (8,84% N), l. in A., Aceton etc., außerdem eine der Oxybrenztraubensäure sehr ähnliche Säure. Sie reduziert stark FEHLINGsche Lsg., ist optisch linksdrehend, gibt kein Anilid; mit Phenylhydrazin entsteht dasselbe Osazon ein aus Brenztraubensäure vom F. 145—146°. — *Nitrostärke* (14,08% N) liefert bei analoger Behandlung eine über das Pt-Salz zu reinigende, linksdrehende, FEHLINGsche Lsg. stark reduzierende, caramelartig riechende *Säure*, wahrscheinlich ein Homologes der Oxybrenztraubensäure. Ihr *Phenylhydrazon* läßt sich mit Bzl. in 2 Fraktionen zerlegen, F. 167° und 88—90°; das niedriger schm. Prod., $C_6H_5NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, bildet Krystalle (aus PAe.-Ä.), l. in A. und Aceton, wl. in Bzl.

Das Verhalten der obigen Kohlehydratsilicate beim Abbau mit alkoh. NaOH läßt auf die Existenz eines Glucoserestes im Cellulosemolekül und ähnlicher Gruppierungen im Stärkemolekül schließen. (Journ. Chem. Soc. Ind. **27**. 534—38. 15/6. [4/5.*]) HÖHN.

W. M. Iwanow, *Über die rhodanselenige Säure und die Bestimmung des Selens mit ihr.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 661—64. — C. **1908**. I. 2025.) BLOCH.

H. von Halban, *Über die scheinbare Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.* Vf. hat bereits früher gezeigt (Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 57; C. **1907**. I. 953), daß die als Autoracemisation aufgefaßte Drehungsabnahme der optisch-aktiven Benzylmethylphenylallylammoniumsalze in Chlf. auf einem Zerfall dieser Salze in tertiäres Amin und Benzylhalogenid beruht. Mit Bezug auf die Arbeit von E. und O. WEDEKIND und PASCHKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1029; C. **1908**. I. 1681) teilt Vf. eine über *Benzyldiäthylphenylammoniumbromid* angestellte Versuchsreihe mit; dieses Salz ist mit dem von WEDEKIND untersuchten Propylmethylsalz isomer, und sein Verhalten zeigt, daß auch bei Salzen mit zwei gesättigten Gruppen das Gleichgewicht in Chlf. weit nach der Seite der Spaltung verschoben ist. — Zur Ausführung der Unters. entnahm man Proben der Lsg. mit der Pipette, ließ in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. einfließen und titrierte mit Rhodan zurück. Bei den bei 45° ausgeführten Messungen wurde die $AgNO_3$-Lsg. auf 0° gekühlt, um die Rk. zu unterbrechen. Die Verss. mit *Benzylmethylphenylallylammoniumbromid* in Chlf. bei 25, 35 und 45°, in Bromoform bei 25 und 35° und in Tetrachloräthan bei 25 und 35°, sowie mit *Benzyldiäthylphenylammoniumbromid* in Chlf. bei 35 und 45° sind in Tabellen zusammengestellt.

Ein Vergleich der für das Allylsalz gefundenen Zahlen mit denen von WEDEKIND zeigt eine gute Übereinstimmung dieser einerseits durch Best. der Drehungsabnahme, andererseits der Titerabnahme gewonnenen Werte. An der Identität des Vorganges kann wohl nicht gezweifelt werden. Bei den Zahlen des Vfs. tritt in besonders ausgeprägter Weise das Ansteigen der Konstanten hervor. — In der Annahme, daß vielleicht das freiwerdende Amin bei den höheren Temperaturen auf Chlf., bezw. Bromoform einwirkt und einen Katalysator bildet, wurde ein Vers. angestellt, bei welchem als Lösungsmittel eine Lsg. von Diäthylanilin in Chlf. diente, die 12 Stdn. lang auf der Versuchstemp. gehalten worden war. Die Werte bleiben hierbei jedoch unverändert; auch Zusatz von C_7H_7Br hat keinen Einfluß. — Bemerkenswert sind die abnorm hohen Temperaturkoeffizienten, eine Erscheinung, die im allgemeinen monomolekulare Rkk. zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2417—21. 11/7. [20/6.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) JOST.

F. J. Moore und **R. G. Woodbridge jr.**, *Die gefärbten Salze Schiffscher Basen.*

Digitized by Google

II. Die Hydrochloride der bei der Kondensation von p-Aminodiphenylamin mit aromatischen Aldehyden entstehenden Basen. Vollkommen analog, wie die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 394; C. **1908**. I. 1539) beschriebenen Basen von der Formel RCH = $NC_6H_4N(CH_2)_2$ verhalten sich die Basen von der allgemeinen Formel RCH = $NC_6H_4NHC_6H_5$ gegen HCl, doch bereitet die Bildung der Dihydrochloride größere Schwierigkeit. Behandelt man 1 Mol. der Base in äth. Lsg. mit einer äth. Lsg. von 2 Mol. trockenem HCl, so entsteht ein dunkler Nd., der aus dem Monohydrochlorid besteht. Wird nun die Lsg. mehrere Stdn. lang mit einem Strom von trocknem HCl gesättigt, so wird der Nd. allmählich heller, in einigen Fällen nahezu weiß und enthält dann 2 Mol. HCl. Die untersuchten Dihydrochloride sind beständig genug, um beide Mol. HCl beim Trocknen im Exsiccator über NaOH zurückzuhalten. Eine Ausnahme bildet nur das Salz des Cinnamal-p-aminodiphenylamins, Das, frisch bereitet, sehr hell gefärbte Salz wird beim Stehen im Exsiccator schnell dunkel und verliert, wie sich analytisch nachweisen läßt, allmählich ein ganzes Mol. HCl. Beim Stehen auch an trockener Luft werden alle Dihydrochloride dunkel, einige sogar wieder tief dunkelrot. Analytisch läßt sich ein Verlust an HCl nicht nachweisen, und es steht noch nicht fest, ob diese Erscheinung durch die Existenz zweier verschieden gefärbter Dihydrochloride, oder durch die B. solcher Spuren der Monohydrochloride veranlaßt wird, daß deren Ggw. analytisch nicht nachweisbar ist.

Experimentelles. *p-Aminodiphenylamin* wurde durch Einw. salpetriger S. auf Diphenylamin, Umlagerung des entstandenen Nitrosamins in die p-Nitrosoverb. nach FISCHER-HEPP u. Reduktion des letzteren mit Schwefelammonium dargestellt. Fast farblose, perlmutterglänzende Nadeln, F. 75°. — *Benzal-p-aminodiphenylamin* (vgl. HEUCKE, LIEBIGS Ann. **255**. 189). Monohydrochlorid, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl$, ist blutrot, Dihydrochlorid, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, ist frisch fast weiß. — *Salicyl-p-aminodiphenylamin*, (HEUCKE l. c.), Monohydrochlorid, $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, ist rot, Dihydrochlorid, $C_{19}H_{16}ON_2 \cdot 2HCl$, ist hellgelb. — *Piperonal-p-aminodiphenylamin*, ist hellgelb gefärbt, F. 116°, Monohydrochlorid, $C_{20}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, ist rot, Dihydrochlorid, $C_{20}H_{16}O_2N_2 \cdot 2HCl$, ist hellgelb. — *Anisal-p-aminodiphenylamin*, $C_{20}H_{18}ON_2$, silbergraue, perlmutterglänzende Säulen (aus A.), F. 105°. Monohydrochlorid, $C_{20}H_{18}ON_2 \cdot HCl$ ist etwas heller rot gefärbt als die anderen Monohydrochloride. Dihydrochlorid, $C_{20}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, ist hellrosa. — *Cinnamal-p-aminodiphenylamin*, $C_{21}H_{18}N_2$, glänzend gelbe Säulen (aus A.), F. 145°. Monohydrochlorid, $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl$, fast schwarz. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1001—4. Juni. [7/4.]. Boston. Massachusetts Inst. of Technology.) ALEXANDER.

Oskar Schlenk, *Über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung.* Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Arbeit von PONTIO und VALENTA über die Darst. von s-Benzylphenylhydrazin (S. 407) teilt Vf. folgende auf Veranlassung von J. THIELE unternommene Verss. mit. Während die *Phenylhydrazone* bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lsg. in Anilin u. eine dem verwendeten Aldehyd oder Keton entsprechende Aminoverb. gespalten werden, gelingt die Reduktion in alkalischer Lsg. ohne Spaltung, allerdings nur bei Phenylhydrazonen aromatischer Aldehyde.

β-Benzylphenylhydrazin, $C_{13}H_{14}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht glatt aus 50 g Benzaldehydphenylhydrazon in 600 ccm sd. A. u. 850 g Natriumamalgam (3% Na) in 12—15 Stdn. beim Einleiten von CO_2. Farblose, flache Rhomboeder, F. 35°, Kp. ca. 290° unter Zers., sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Oxydiert sich an der Luft zu Benzaldehydphenylhydrazon. Eine Oxydation zum Azokörper gelang nicht. — $C_{13}H_{14}N_2$, HCl. Weiße Blättchen aus W., F. 205°, wl. in k. W. und A. — Saures Oxalat, $C_{15}H_{16}N_2O_4$. Nd. in A. und Ä., F. 190°. Bei weiterer Reduktion mit Natriumamalgam und Eg. entsteht Benzylamin u. Anilin. — *Acetyl-*

Digitized by Google

β-benzylphenylhydrazin, $C_{15}H_{16}N_2O$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot CH_3$, entsteht mit Essigsäureanhydrid u. Chlorzink unter 10°. Rosetten von Prismen aus Lg., F. 91°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe., unl. in SS. und Alkalien. Reduziert FEHLINGsche Lsg. erst bei längerem Kochen. — *β-Benzylacetyl-α-nitrosophenylhydrazin*, $C_{15}H_{15}N_3O_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot CH_3$. Aus vorstehender Acetylverb. in Eg. mit $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Gelbe Rhomboeder aus Lg., F. 84°, sll. in organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Phenylhydrazin u. Benzylacetamid. — *β-Benzylbenzoylphenylhydrazin*, $C_{20}H_{18}N_2O$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzylphenylhydrazin in Ä. mit Benzoylchlorid unter starker Kühlung. Es entsteht ein Nd. von Dibenzoylverb. (s. unten). Im Ä. bleibt die Monobenzoylverb. Farblose Nädelchen aus A., F. 121—122°. — *β-Benzylbenzoyl-α-nitrosophenylhydrazin*, $C_{20}H_{17}N_3O_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Analog der Acetylnitrosoverb. Hellgelbe Nädelchen aus Lg., F. 102°. — *β-Benzyldibenzoylphenylhydrazin*, $C_{27}H_{22}N_2O_2$ = $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (s. oben). Entsteht auch nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose, sechsseitige Prismen mit Pyramiden aus A., F. 131°.

Benzaldehyd-p-tolylhydrazon, $C_{14}H_{14}N_2$. Fast farblose Nadeln aus A., F. 125°. Färbt sich an der Luft rot. Liefert bei der Reduktion analog *β-Benzyl-p-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{16}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hellgelbes, dickes Öl, $Kp._{17}$ 212°. Liefert an der Luft das Hydrazon zurück. — $C_{14}H_{16}N_2, HCl + H_2O$. Dünne Nadeln aus W., F. 185° unter Zers. — *β-Benzylbenzoyl-p-tolylhydrazin*, $C_{21}H_{20}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße Nädelchen aus A. oder Lg., F. 159°.

Reduziert man das *Phenylhydrazon des Benzalacetons* mit Natriumamalgam und Eg., so entsteht *4-Phenylbutyl-2-amin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. Farbloses Öl, $Kp._{716}$ 222°, wl. in W., $D.^{15}_4$ 0,9289. Zieht CO_2 an. — $C_{10}H_{15}N, HCl$. Nädelchen, F. 144°, sll. in W. und A., unl. in Ä. — $(C_{10}H_5N, HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen aus W. Zers. sich bei 220°, ohne zu schm. — Neutrales Sulfat, F. 255° unter Zers. — Saures Oxalat, F. 110°. — Neutrales Oxalat, F. 232°. — *Benzoylverb.* Feine Nadeln aus Lg., F. 107°. Bei der Einw. von salpetriger S. konnte nicht der entsprechende Alkohol, sondern nur *Phenylbutylen*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_3$, gewonnen werden. Farblose Fl., Kp. 175—177°. Bei der alkal. Reduktion des Benzalacetonphenylhydrazons entsteht nur *Benzylacetonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2$. Farblose Blättchen aus Lg., F. 59°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln.

Benzilosazon lieferte bei analoger Reduktion *Tetraphenylaldin*, $C_{28}H_{20}N_2$. Gelbe Nadeln, F. 244°. Gibt mit H_2SO_4 intensive Rotfärbung. Daneben entstand etwas *Diphenyläthylendiamin* (?) und als Hauptprodukt *Diphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{15}NO$. Weiße Nadeln aus Bzl. Durchsichtige Prismen aus A., F. 162°. — Chlorhydrat, F. unscharf 230°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 49—63. 4/7.) POSNER.

A. Hantzsch, *Berichtigungen zu Herrn J. T. Hewitts Arbeit: „Zur Kenntnis der Aminoazoverbindungen"*. (Vgl. S. 156.) Vf. verwahrt sich gegen die Kritik, welche HEWITT an den in seiner Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1187; C. **1908**. I. 1875) gezeichneten Absorptionsspektren des Helianthins und seines Na-Salzes geübt hat, und stellt fest, daß die irrtümliche Auffassung HEWITTs auf der Verwechslung von Absorption und Durchlässigkeit beruht. — Zu korrigieren ist nur der F. des *Dibromaminoazobenzols*, der bei 168° liegt, u. nicht, wie von HILSCHER angegeben, bei 191°. Letzterer F. kommt dem *Tribromaminoazobenzol*, $C_{12}H_8N_3Br_3$, zu, das sich neben dem Dibromderivat in kleinen Mengen bildet und sich von diesem fast nur durch geringere Löslichkeit unterscheidet. Die angeführten Salze aus Dibromaminoazobenzol liefern sofort die Base vom F. 168°. — Auf die von HEWITT der Dimethylaminoazobenzolsulfosäure und ihrem Na-Salz gegebene Formulierung be-

Digitized by Google

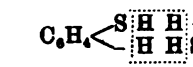
sonders hinzuweisen, hielt Vf. nicht für nötig, da diese nicht neu und schon von anderen Forschern diskutiert war; zudem hat Vf. nur die Konstitution der Salze aus Aminoazokörpern ermittelt. — Die rein chemischen Beweise für die chinoide Formel des Helianthins wie für die Azoformel des Aminoazobenzols sagen weiter nichts aus, als daß unter den Reaktionsbedingungen gewisse Mengen dieser Formen vorhanden sind. Daß das violette, chinoide, feste Helianthin in W. fast ganz zur gelben Azoform isomerisiert wird, die dann beim Ansäuern wieder in die chinoide übergeht, und daß, bei Verwendung des Helianthins als Indicator, das in der Lsg. bestehende Gleichgewicht beider Formen durch Alkalisieren fast total auf die Seite der Azoform, durch Ansäuern weitgehend auf die der chinoiden Form verschoben wird, dieser vom Vf. geführte Nachweis ist nur durch physikochemische Methoden zu erbringen. Ein weiterer, wichtiger Stützpunkt für diese Auffassung ist die vom Vf. entdeckte Existenz gelber und violetter Salze aus Aminoazobenzolen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2435—37. 11/7. [30/6.].) JOST.

Léon Vignon und **Evieux**, *Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch verschiedene aromatische Basen in Benzollösung.* (Vgl. S. 403.) Molekulare Lösungswärme der Pikrinsäure in Bzl. (1 Mol. in 8 l bei 20°): —3,80 Cal. Neutralisationswärme durch Anilin (1 Mol. einer jeden Verb. gel. in 8 l Bzl. bei 25°): +14,75 Cal. *Anilinpikrat*, gelbe Krystalle, l. in W. zu 0,54, in Bzl. zu 0,078% bei 22°. — — Neutralisationswärme durch o-Toluidin: +16,45, durch m-Toluidin: +15,98, durch p-Toluidin: +18,15 Cal. Das *o-Toluidinpikrat* bildet gelblichweiße, das m- u. *p-Toluidinpikrat* hellgelbe Krystalle. — Neutralisationswärme durch Monomethylanilin: +11,07, durch Dimethylanilin: +14,10, durch Monoäthylanilin: +12,60, durch Dimethyl-o-toluidin: +9,45, durch Phenylhydrazin: +19,03 Cal. *Monomethylanilinpikrat*, goldgelbes Krystallpulver, F. 134°. *Dimethylanilinpikrat*, gelbes, körniges Pulver, F. 142°. *Monoäthylanilinpikrat*, hellgelbes Krystallpulver, F. 132°. *Dimethyl-o-toluidinpikrat*, hellgelbe Krystalle, F. 116—117°, l. in Bzl. bei 25° zu 1,35%, *Phenylhydrazinpikrat*, lebhaft gelbes Pulver, F. 148—149°. — Mit o-Nitranilin bildet die Pikrinsäure in Benzollsg. kein Salz. Molekulare Lösungswärme des o-Nitranilins in Bzl.: —5,51 Cal., Neutralisationswärme durch Pikrinsäure in Benzollösung: —0,35 Cal. Das durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellte *o-Nitranilinpikrat* bildet ein siegelrotes Krystallpulver, F. 73—74°; molekulare Lösungswärme in Bzl.: —8,40 Cal. Hieraus folgt die Neutralisationswärme aus fester Pikrinsäure und festem o-Nitranilin zu —1,2 Cal. — Trichloressigsäure verhält sich den aromatischen Basen gegenüber wie die Pikrinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 67—70. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. J. B. Deuss, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Thiophenol.* Der Vf. wollte Homologe der cyclischen Thiole nach FRIEDEL u. CRAFTS herstellen und wollte sich zuerst versichern, ob $AlCl_3$ allein nicht auf diese wirkte. In der Tat entstehen aus dem *Thiophenol*, wenn man es in einer großen Menge von trockenem Lg. in der Hitze mit viel $AlCl_3$ behandelt, *Phenylsulfid* und *Thianthren* unter Entw. von H_2S und wahrscheinlich auch H (nebenbei auch HCl). Wahrscheinlich gehen folgende zwei Rkk. unabhängig voneinander vor sich:

$$2\,C_6H_5SH\ (+\ AlCl_3) = (C_6H_5)_2 + H_2S \text{ und:}$$

I. $C_6H_4\langle^{SO}_{SO}\rangle C_6H_4$



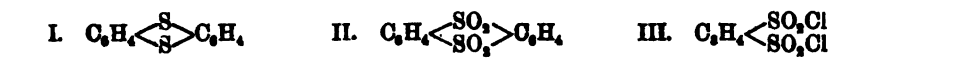
II. $C_6H_4\langle^{SO_2}_{S}\rangle C_6H_4$

Thianthren hat F. 157—158°, $Kp._{11}$ 204°, ist all. in Ä., Bzl. und Chlf., weniger l. in A., besonders in k.; es gibt mit H_2SO_4 blauviolette Färbung und geht mit

Digitized by Google

HNO_3 (D. 1,21) leicht über in *Diphenylendisulfoxyd* oder *Thianthrendioxyd* (I.), F. 229—230°. Beim Erhitzen auf 270° im zugeschmolzenen Rohr wandelt sich dieses in das *Thianthrenmonosulfon* (II.) um. Zur Darst. des *Thianthrendisulfons* oxydiert man Thianthrendioxyd rascher und bequemer als nach KRAFFT u. LYONS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 435; C. **96**. I. 814) in Essigsäurelsg. mit einer gesättigten, wss. $KMnO_4$-Lsg.; F. 324°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 145—48. [3/1.] Inst. de Chimie générale Liège.) BLOCH.

J. J. B. Deuss, Über die Konstitution des Thianthrens. In der von GRAEBE (LIEBIGs Ann. **179**. 178) für *Diphenylendisulfid* aufgestellten Formel (I.) ist die Stellung der beiden S-Atome zueinander noch nicht sicher festgelegt. Um diese Frage aufzuklären, hat der Vf. das *Thianthrensulfon* (II.) mit PCl_5 4—5 Stdn. auf



240—250° erhitzt, wobei nach OTTO (LIEBIGs Ann. **136**. 155) sich das entsprechende Sulfochlorid u. Arylendichlorid bilden muß. Tatsächlich erhielt der Vf. so *Benzol-o-disulfochlorid* (III.), Krystalle (aus A. + Ä.) vom F. 105° u. eine Fl. vom Kp. 176 bis 179°, welche sich als *o-Dichlorbenzol* erwies, denn sie gab, mit HNO_3 (D. 1,5) gekocht, o-Dichlornitrobenzol. Diese Spaltung spricht deutlich für die o-Stellung der S-Atome im Thianthren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2329—31. 11/7. [1/6.].) BLOCH.

E. Fromm und **J. Wittmann**, *Derivate des p-Nitrothiophenols.* Einwirkung von Schwefel u. Alkali auf p-Nitrochlorbenzol. Zur Prüfung der Ansicht, daß bei der Auflösung von S in NaOH die bisher unbekannte Verb. Na·OS·Na entstehen könnte (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3324; C. **1906**. II. 1603) verwendeten die Vff. nun, nachdem Benzylchlorid oxydiert worden war, statt sich in das erwartete Benzylsulfoxyd zu verwandeln, als nicht oxydierbaren Stoff *p-Nitrochlorbenzol*. Alkoh. KOH, S u. p-Nitrochlorbenzol wirken bei Siedetemp. aufeinander, ohne das erwartete p-Nitrophenylsulfoxyd zu bilden. Dagegen entstehen, wenn man 10 g p-Nitrochlorbenzol und 1 g S in 170 ccm A. löst, allmählich mit 60 ccm einer wss.-alkoh. NaOH versetzt, 3 Stdn. unter Rückfluß kocht und dann nach einem im Original angegebenen Trennungsverf. arbeitet, p-Nitrophenolnatrium, 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid, Nitroaminodiphenylsulfid und 6% des Ausgangsmaterials an einer neuen Verb., *4,4-Dinitrodiphenyläther des p-Asophenylmercaptans*, $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2$; goldgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 164°, gibt in Eg.-Lsg. mit Sn u. HCl Thioanilin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. — *4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid*, $C_{12}H_8O_4N_2S_2$, Nadeln (aus Anilin + A.); gibt mit NH_3 im Rohr Nitroaminophenylsulfid. Bei der Einw. von KOH auf das Disulfid findet unter allen Umständen eine Oxydation und Reduktion statt. Das Reduktionsprod. ist *p-Nitrophenylmercaptan* ($C_6H_5O_2NS$, F. 77°, l. in Alkali), welches in Ggw. von Benzylchlorid in *p-Nitrophenylbenzylsulfid* (*p-Nitrophenylthiobenzyläther*), $C_{13}H_{11}O_2NS$, verwandelt wird, F. 123°. Das Oxydationsprod. ist je nach den Bedingungen verschieden. Bei Abwesenheit von Benzylchlorid ist eine *Verb.* $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2$ (?) das Oxydationsprod.; wird aus der Lsg. in h. Nitrobenzol mit A. gefällt; sintert bei 130°, F. 158°; unl. in Alkali. Ist bei der Rk. ein Überschuß von Benzylchlorid zugegen, so wird dieses zu Benzoesäure oxydiert. Bei Anwesenheit mäßiger Mengen von Benzylchlorid entsteht als Oxydationsprod. *p-Nitrobenzolsulfinsäure* (charakterisiert als Bleisalz, $C_7H_7O_3NSPb$), welche ihrerseits zum Teil durch KOH in schweflige S. u. Nitrobenzol gespalten werden kann. Da die Sulfinsäure, auch wenn sie nitriert ist, wohl kaum als ein Oxydationsmittel wirken dürfte, so ist sie auch jedenfalls nicht das primäre Spaltprod. des Disulfids. Die von SCHILLER u. OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 1637) ermittelte Gleichung für die Spaltung

Digitized by Google

der *aromatischen Disulfide* ist zwar gültig, gibt aber nicht die erste Phase der Rk. In dieser zerfällt das dinitrierte Disulfid in das Nitromercaptan u. einen Stoff, der als ein ziemlich starkes Oxydationsmittel wirken kann. Es ist der Stoff, welcher Benzylchlorid zur Benzoesäure oxydiert (vielleicht die hypothetische Verb. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SOH$?).

Sulfonderivate des p-Nitrothiophenols. *4,4'-Dinitrodiphenylsulfon*, $C_{12}H_8O_6N_2S$; aus 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid in Eg.-Lsg., $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4; Krystalle (aus Eg.), F. 282°, wl. in den meisten Lösungsmitteln; gibt, trocken, mit Sn und starker HCl *4,4'-Diaminodiphenylsulfon*, $C_{12}H_{12}O_2N_2S$, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 174°; liefert über seine Tetrazoverb. eine Reihe direkt färbender Baumwollfarbstoffe; gibt mit Essigsäureanhydrid *4,4'-Diacetyldiaminodiphenylsulfon*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$; weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 280°. — *p-Nitrophenylbenzylsulfon*, $C_{13}H_{11}O_4NS$; aus p-Nitrophenylbenzylsulfid bei der Oxydation nach KULENKAMPFF (Diss. Freiburg 1906). F. 169°; gibt, mit Methyljodid u. NaOH in alkoh. Lsg. erhitzt, *Phenyldimethylmethannitrophenylsulfon*, $C_{15}H_{15}O_4NS = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$; F. 169°, weniger l. in A. als das p-Nitrophenylbenzylsulfon.

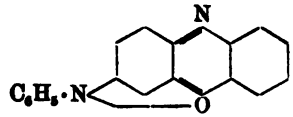
Mercaptale und Mercaptole des p-Nitrophenylmercaptans. *p-Nitrophenylmercaptol des Acetons*, $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2$; entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in eine kons. Lsg. von p-Nitrophenylmercaptan in Aceton; weiße Nadeln (aus wss. Aceton), F. 122°, wl. — *p-Nitrophenylmercaptal des Benzaldehyds*, $C_{19}H_{14}O_4N_2S_2$; aus dem Mercaptan, Benzaldehyd u. HCl; weiße Nadeln (aus Eg.), F. 154°: gibt mit Sn u. starker HCl in Eg.-Lsg. das Dichlorhydrat des *p-Aminophenylmercaptals des Benzaldehyds*, $C_{19}H_{20}N_2Cl_2S_2$, weiße Nadeln; gibt mit $HgCl_2$ einen weißen Nd. — *p-Nitrophenylmercaptal des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{19}H_{18}O_6N_2S_2$; aus molekularen Mengen der Komponenten in Eg.-Lsg. durch HCl-Gas; weiße Nadeln (aus Aceton), F. 166°, ll. in Chlf., wl. in Eg. u. A., gibt in Eg.-Lsg. mit Sn u. konz. HCl das *Trichlorhydrat des p-Aminophenylmercaptals des p-Aminobenzaldehyds*, $C_{19}H_{22}N_4Cl_2S_2$, dünne Nadeln; nebenbei entsteht ein rotgefärbtes, unl. Prod. Das Trichlorhydrat gibt mit $HgCl_2$ ein gelbrotes Prod. Das freie Triamid ist sehr unbeständig u. gibt mit Essigsäureanhydrid die *Triacetylverb.*, $C_{25}H_{28}O_3N_2S_2$, seidenglänzende Nadeln (aus Essigsäure), F. 241°. — *Bisnitrophenylsulfonnitrophenylmethan*, $C_{19}H_{13}O_{10}N_3S_2$; aus einer w. Lsg. des p-Nitrophenylmercaptals des p-Nitrobenzaldehyds in Eg. mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 bis zur deutlichen Rotfärbung; hellgelbe Blättchen (aus 50%ig. Essigsäure), F. 235°. — *p-Nitrophenylthioglykolsäure*, $C_8H_7O_4NS$; aus p-Nitrophenylmercaptan, gel. in NaOH, beim Erhitzen mit Monochloressigsäure; strohgelbe Nadeln, F. 158°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2264—73. 11/7. [15/6.] Chem. Univ.-Lab. Abt. d. philosoph. Fakultät Freiburg i. Br.) BLOCH.

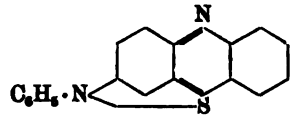
F. Kehrmann, *Konstitution und Farbe.* Veranlaßt durch die Mitteilung von WILLSTÄTTER, PICCARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1458; C. **1908**. I. 2089) kommt Vf. auf einige, bereits früher (Chem.-Ztg. **1890**. 14; Nr. 31 u. folgende) entwickelte Gesichtspunkte zurück. Die einfachen *p-Chinonimine* u. Diimine sind ebensowenig farblos, wie die p-Chinone selbst. — In vielen Fällen findet Farbänderung statt ohne Änderung der Konstitution des Chromophors. Die nicht durch auxochrome Gruppen, wie Hydroxyl u. Amido, substituierten chinoiden Substanzen sind mit wenigen Ausnahmen schwachfarbig und meistens gelb; stets bewirkt die Einführung von Aminresten und Hydroxylen Vertiefung der Farbe. Auch die einfachsten Chinonimine von WILLSTÄTTER sind schwach farbig bis gelb, welcher Ton durch auxochrome Gruppen vertieft wird; z. B. ist Benzochinonimid hellgelb, seine Monaminoderivate als freie Basen orange bis braun, als Salze rot bis violett. Diaminochinonimin ist violett und bildet blaue Salze; Aminonaphthochinonimin goldgelb und sein Chlorhydrat blutrot mit grünem Oberflächenschimmer. Bei den

Digitized by Google

Chinhydronen und chinhydronartigen Salzen ist die tiefe Farbe auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich gleichzeitiges Vorhandensein von Chromophor und auxochrome Gruppen. Die Chinhydrone sind Oxychinone, die Chinhydronsalze dagegen Salze von Aminochinonen oder Aminochinonimiden in weiterem Sinne.

Auf Grund ihres Verhaltens kann Vf. die Chinhydronsalze nicht für konstitutionell verschieden von den gewöhnlichen Chinhydronen halten; die Unterschiede kommen daher, daß sich die wirksamen Affinitätskräfte in den einzelnen Fällen mit verschiedener Stärke betätigen. — Ferner kann eine Farbänderung mit einer Änderung der Konstitution des Chromophors verbunden sein; viele relativ schwach farbige Farbbasen geben stark gefärbte Salze, doch ist häufig auch das Umgekehrte der Fall. Phenanthrenchinon ist gelb, sein Nitrat ziegelrot; Chrysochinon orangerot, seine Salze mit H_2SO_4 braun bis violett; Aminonaphthochinonimin ist als Base gelb u. liefert blutrote Salze. Oxazinderivat I. ist orangerot und gibt fuchsinrote Salze, während die Salze des gelblichblutroten Thiazinderivats II. grün sind. Umgekehrt geben das fuchsinrote Aposafranon, das granat-

I. 

II. 

rote Rosindon u. die grünen bis blauen Prasindone rote bis gelbe Salze; das sonst analoge Phenonaphthoxazon hingegen ist gelb und liefert rote Salze. — Wohl zu unterscheiden hiervon sind die normalen Farbänderungen bei der Salzbildung, bezw. Acetylierung (Nitraniline), die von einem Zurückgehen der Lichtabsorption begleitet sind. — Überall wo Konstitutionsänderung angenommen werden muß, sind Base und Salz gänzlich unabhängig voneinander bezüglich des Einflusses der Einführung von auxochromen Gruppen. Ein Parallelismus zwischen Chinoniminen und Chinhydronsalzen einerseits und *Triphenylmethaniminbasen* und deren Salzen andererseits besteht nicht; bei letzteren ändert sich die Konstitution des Chromophors, bei ersteren nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2340—45. 11/7. [23/6.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) JOST.

A. Wahl, *Über die Darstellung der Benzoylessigester.* Erhitzt man ein Gemisch von Benzoesäureester und Na mit einem geringen Überschuß von Essigester auf dem Wasserbade, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Rk. ein, wobei ein Teil des Prod. aus dem Kühler herausgeschleudert, ein anderer verkohlt wird. Bei der näheren Unters. dieser Vorgänge beobachtete Vf., daß das Na auf den Benzoesäureester auch bei Abwesenheit von Essigester bereits in der Kälte unter B. einer schon von LÖWIG u. WERDURANN beschriebenen braunen, pastenförmigen M. reagiert. Es gelang dem Vf., als er 10 g Na in Ggw. von 50 g Ä. 3 Monate lang auf 30 g *Benzoesäurediethylester* bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ, aus diesem Reaktionsprod. neben einer braungelben, fluorescierenden M. 10% *Benzoin* zu isolieren. Die B. des Benzoins vollzieht sich im folgenden Sinne:

$$2C_6H_5\cdot COOC_2H_5 + 4Na = 2C_2H_5ONa + C_6H_5\cdot C(ONa):C(ONa)\cdot C_6H_5$$
$$C_6H_5\cdot C(ONa):C(ONa)\cdot C_6H_5 + 2H_2O =$$
$$2NaOH + C_6H_5\cdot C(OH):C(OH)\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot CHOH\cdot C_6H_5.$$

Um die Einw. des Na auf das Gemisch von Benzoesäure- und Essigsäureester, d. i. die B. von Benzoylessigester, zur Hauptrk. zu machen, muß man vermeiden, daß der Benzoesäureester mit überschüssigem Na in Berührung kommt, und dafür sorgen, daß das Na keinen Überschuß an Essigester antrifft. Die Ausbeute an

Digitized by Google

Benzoylessigester ist alsdann höher, als nach dem Verf. von CLAISEN in Ggw. von Na-Äthylat.

In Gemeinschaft mit **Yoshisaka** hat Vf. auf die angegebene Weise den *Benzoylessigsäuremethylester*, ambrafarbene Fl., $Kp._{15}$ 152°, $D.^{0}_{4}$ 1,173, dargestellt. Kupfersalz, gelblichgrünes Krystallpulver, F. 200—201°. — *Nitrosobenzoylessigsäuremethylester*, farblose Prismen, F. 140°. — *Benzolazobenzoylessigsäuremethylester*, gelbe Prismen, F. 76°. — *p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäuremethylester*, gelbe Blättchen, F. 148—149°. — *p-Nitrobenzolazobenzoylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(COOH) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gelbe Nadeln, F. 225—226° unter Zers. — *Benzoylessigsäureisobutylester*, durch Kochen des Benzoylessigsäuremethylesters mit überschüssigem Isobutylalkohol, blaßgelbliche Fl., $Kp._{12}$ 160°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 72—74. [6/7.*].) DÜSTERB.

J. v. Braun, *Die Einwirkung von Bromcyan und von Brom auf aromatische Derivate des Aminoacetonitrils.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3933; C. **1907**. II. 1526.) Die Wrkg. von Bromcyan auf die aromatischen Cyanomethylverbb., $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ und $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$, verläuft im Gegensatz zu den aliphatisch substituierten Aminoacetonitrilen in der Weise, daß unter Freiwerden von HCN die in p-Stellung vom N gebromten Ausgangsmaterialien als Hauptprodd. entstehen. Das Bromcyan wirkt hier wie freies Br, das dieselben Bromprodd. erzeugt, doch ist Bromierung mit Hilfe von Bromcyan bei aromatischen N-Verbb. weniger energisch als mit Br, denn p-substituierte Cyanomethylbasen sind der Bromierung durch Bromcyan im Gegensatz zu Br unzugänglich. Beim Ersatz des Acetonitrilrestes durch den Propionitrilrest erlischt die Reaktionsfähigkeit gegen Bromcyan wie auch gegen Br, was darauf hindeutet, daß der N in diesen cyanhaltigen Anilinderivaten, trotzdem er aus der Rk. scheinbar unversehrt hervorgeht, an ihr doch beteiligt sein muß; über die Deutung des Bromierungsprozesses ist näheres aus dem Original zu ersehen. — Neben den gebromten Verbb. entstehen durch eine spezifische Rk. des Bromcyans aus Methyl- und Äthylcyanomethylanilin in wechselnder, untergeordneter Menge unter Austritt von 2H noch die Verbb. $C_{16}H_{18}N_4$ u. $C_{20}H_{22}N_4$, deren Reindarst. die geringste Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Methyl- u. Äthylanilin oder mit Methylendiaminen, z. B. $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$, sehr hinderlich ist. Die Konstitution dieser Verbb. konnte bisher nicht ermittelt werden; die Reindarst. derselben lenkte die Aufmerksamkeit des Vfs. auf die in den folgenden vier Arbeiten behandelten Fragen.

Dimethyldiphenylmethylendiamin, $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$, bildet sich als Nebenprod. bei der Darst. von Cyanomethylmethylanilin aus Methylanilin nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4073; C. **1904**. II. 1721) u. kann zusammen mit Methylanilin aus dem Rohprod. durch Schütteln mit verd. S., worin es l. ist, entfernt werden; so gereinigtes *Cyanomethylmethylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, hat den $Kp._9$ 146° und $Kp._{12}$ 152°; beim 5-stdg. Erhitzen mit *Bromcyan* im verschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade entsteht neben HCN *p-Bromphenylmethylaminoacetonitril*, $C_9H_9N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, farblose Fl., $Kp._{22}$ 205—206°, die beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse, F. 40°, erstarrt; ll. in allen Lösungsmitteln, unl. in verd. SS.; beim Erwärmen mit 25%ig. H_2SO_4 resultiert unter Abspaltung von CO_2 *p-Bromdimethylanilin*. Da das gebromte Prod. auch nicht bei 100° mit Cyanomethylmethylanilin reagiert, folgt, daß die *Verb.* $C_{16}H_{18}N_4$ nicht unter Mithilfe des gebromten Hauptprod. der Rk. gebildet wird; man erhält dieselbe, wenn man den in Ä. unl. Teil des Reaktionsprod. zwischen Bromcyan u. Phenylmethylaminoacetonitril, das wohl das HCN- oder HBr-Salz der Verb. $C_{16}H_{18}N_4$ ist, durch W. zerlegt, wobei HCN und wenig HBr frei wird. Kocht man die wss. Fl. und kühlt dann ab, so erstarrt das Öl, wenn man reines Ausgangsmaterial angewandt hat, zu einer braunen, bröcklichen M. u. bildet aus A. farblose, glänzende

Digitized by Google

Blättchen, F. 103°; die Ausbeute ist auch bei Anwendung reinen Materials nur gering; wl. in k. A., noch schwerer in Methylalkohol, daraus lange Nadeln, fast unl. in Ä., sll. in Aceton, l. in konz., unl. in verd. SS. Bei der Behandlung der Verb. mit HCl oder H_2SO_4 (25—38%ig) erfolgte schon nach $^1/_2$ Stde. eine vollständige Verseifung zu einer Aminosäure, die in SS. und Alkalien klar l. war, aber nur als Öl erhalten werden konnte, u. beim weiteren Erhitzen keine CO_2 abspaltete; unter 10 Verss., von denen 9 so verliefen, fiel einmal beim Versetzen der sauren Verseifungsflüssigkeit mit Alkali ein fester, in A. nicht ll., basischer Körper aus, dessen Analyse auf die Zus. $C_{16}H_{20}N_2$, d. h. den Ersatz von 2 CN-Gruppen durch H hinwies; der Körper schm. bei 86° und ist trotz des hohen F. vielleicht identisch mit *Trimethyldiaminodiphenylmethan* (vergl. S. 704), da er bei Einw. von Jodmethyl in A. wl. Blättchen mit dem F. (90°) des Tetramethyldiaminodiphenylmethans u. mit Bromcyan das früher beschriebene symm. Dicyandimethyldiaminodiphenylmethan lieferte; die B. eines solchen Derivats ist aber nur der umlagernden Wrkg. der SS. zuzuschreiben und so für die Konstitution der Verb. $C_{18}H_{16}N_4$ ohne Bedeutung. — *symm. Dimethylbiscyanomethylbenzidin*, $C_{18}H_{16}N_4$ = $CN \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, B. aus symm. Dimethylbenzidin und Brom- oder besser Jodacetonitril, event. unter Erwärmen auf dem Wasserbade; glänzende, bräunliche Blättchen (aus Chlf. + A.), F. 203°, fast unl. in A., also ganz verschieden von obiger Verb. $C_{18}H_{16}N_4$; ähnlicher, wenn auch nicht identisch, erweist sich das *Diphenyl-bis-cyanomethyläthylendiamin*, $C_{18}H_{16}N_4$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot C_6H_5$, B. durch kurzes Erwärmen von Diphenyläthylendiamin und Brom- oder Jodacetonitril auf dem Wasserbade; aus A. (in der Kälte darin nicht ll.), weiße Blättchen, F. 131°.

Bei der Einw. von Bromcyan auf Phenyläthylaminoacetonitril, dessen Reindarst. wie bei der Methylverb. geschieht, hier aber nicht in demselben Maße erforderlich ist, durch ca. 9—11-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade resultiert die Verb. $C_{20}H_{22}N_4$ und p-Bromphenyläthylaminoacetonitril, die wie bei der Methylverb. getrennt und isoliert werden. *Verb.* $C_{20}H_{22}N_4$, weiße Nadeln (aus A.), F. 93°, wl. in k. A.; durch SS. wird sie auch unter B. einer Verb. angegriffen, die die Eigenschaft einer Aminosäure besitzt, aber nur als halbfeste, braune M. isoliert werden konnte. *p-Bromphenyläthylaminoacetonitril*, $C_{10}H_{11}N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp.$_8$ 195°, erstarrt zu harten Krystallen, F. 56°, die in allen Lösungsmitteln ll. sind. Die Verseifung zum *Methyläthyl-p-bromanilin* erfolgt schwieriger als bei der Methylverb.; die freie Base sd. unter 9 mm Druck ganz unzers. bei 137—138°; bei gewöhnlichem Druck (Kp. 265—268°) läßt sich nur bei der Dest. kleiner Mengen Zers. vermeiden; das Pt-Salz ist ein rotes Öl, das Jodmethylat fest, aber sehr hygroskopisch.

p-Tolylmethylaminoacetonitril, $C_{10}H_{12}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, bildet sich aus Monomethyl-p-toluidin wie die entsprechende Phenylverb. nach KNOEVENAGEL (l. c.), Kp.$_9$ 156—157°; F. 57°. — *Monomethyl-p-toluidin* läßt sich einfach gewinnen, wenn man das käufliche *Dimethyltoluidin* mit Bromcyan entmethyliert; bei der Einw. dieser Verbb. aufeinander bildet sich unter starker Erwärmung und Aufschäumen der Reaktionsmasse *p-Tolylmethylcyanamid*, $C_9H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CN$, Kp.$_9$ 147°, nach dem Erkalten weiße Krystalle, F. 45°, in Ä. ll., u. daneben *Trimethyltolylammoniumbromid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$, in Ä. unl., l. in k. A., das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und bei der Trockendest. in Brommethyl u. Dimethyltoluidin zerfällt. Bei 1-stdg. Kochen des Cyanamids, das nicht durch Vakuumdest. vorher gereinigt zu werden braucht, mit 30%ig. Schwefelsäure bildet sich das Monomethyl-p-toluidin, Kp. 212°; die Benzoylverb. desselben, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet sich nach SCHOTTEN-BAUMANN als glycerinähnliche Fl., Kp.$_9$ 198—199°, die nach langer Zeit zu harten Krystallen, F. 53°, erstarrt und durch Erhitzen mit PCl_5 ähnlich dem Benzoylmethylanilin unter Entw. von CH_3Cl

Digitized by Google

in *Benstoluidid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, verwandelt werden kann. — Bei der Einw. von Bromcyan auf p-Tolylmethylaminoacetonitril, p-Bromphenylmethylaminoacetonitril oder *Phenylmethyl-α-aminopropionitril*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)(CN)$, in der Wärme trat keine Rk. oder aber Zers. ein; zur Darst. der letzten Verb. korrigiert Vf. die Angaben von SACHS u. KRAFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 757; C. **1903**. I. 962) in der Weise, daß sie Methylanilin und Milchsäurenitril 6 anstatt 2 Stdn. erhitzen, u. ferner, daß sie vor der Dest. den A. aus der Reaktionsmasse entfernen, diese mit Ä. aufnehmen u. mit K_2CO_3 trocknen; dann findet keine Zers. statt, das Nitril geht konstant bei 139—141° (10 mm) farblos über, zeigt keine Fluorescenz u. gibt bei der Analyse völlig stimmende Zahlen.

Bromierung aromatischer Aminoacetonitrile. Methylphenylaminoacetonitril nimmt in Chlf.-Lsg. begierig 2 Atome Br auf; setzt man Ä. zu, so scheidet sich eine weiße, klebrige M., wohl das Bromhydrat des gebromten Nitrils, ab, das auf Zusatz von W. in p-Bromphenylmethylaminoacetonitril übergeht. — p-Tolylmethylaminoacetonitril liefert unter denselben Bedingungen, oder wenn man in Eg. bromiert und dann W. zusetzt, das *p-Tolyl-o-brommethylaminoacetonitril*, $CH_3 \cdot C_6H_3(Br) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 161—165°, aus Lg. (in k. wl.) stark lichtbrechende Krystalle, F. 47°; bei 1—2-stdg. Kochen mit H_2SO_4 bleibt der größte Teil des Nitrils unverändert; bei Verdünnen mit W. u. Zusatz von Alkali scheidet sich in geringer Menge die cyanfreie, als Pikrat identifizierte Base, das *o-Brom-dimethyl-p-toluidin*, $C_9H_{12}NBr = CH_3 \cdot C_6H_3(Br) \cdot N(CH_3)_2$, ab (vergl. PESCI, Gaz. chim. ital. **28**. II. 101; C. **98**. II. 928); diese läßt sich bequem durch Bromierung von Dimethyltoluidin (in Chlf. oder Eg.) gewinnen u. durch Behandeln mit Jodmethyl, wobei hauptsächlich nur das bromfreie Amin in ätherunl. Jodmethylat verwandelt wird, reinigen; Kp.$_{752}$ 243—244°; Pt-Doppelsalz, rotgelbe Kryställchen, F. 212° unter Zers. und Aufschäumen, l. in h. W.; Pikrat $C_9H_{12}NBr \cdot C_6H_3O_7N_3$ scheidet sich erst als Öl ab, wird beim Zerreiben mit Ä. fest und schm., aus A. (in k. nicht ll.) umkrystallisiert bei 115—116°; das Pikrat des *Dimethyl-p-toluidins*, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, scheidet sich in äth. Lsg. sofort fest ab, in A. wl., F. 130°. — Eine mit obigem gebromten Nitril isomere Verb. ließ sich aus Methylcyanomethyl-o-toluidin u. Bromcyan, resp. Br nicht erhalten. Methyl-o-toluidin läßt nämlich, wohl aus sterischen Gründen, nicht die Einführung des Restes $\cdot CH_2(CN)$ zu, weder mit Jodacetonitril, noch mit Formaldehyd und KCN; im letzteren Fall wird nur ein kleiner Teil in das *N-Dimethyldi-o-tolylmethan*, $CH_2[C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3]_2$, F. 87°, verwandelt. — Aus Phenylmethyl-α-aminopropionitril und p-Bromphenylmethylaminoacetonitril konnten mit Br keine Substitutionsprodd. gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2100—13. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. **Braun**, *Neue Darstellung von Bromacetonitril und seine Addition an tertiäre Basen*. Die Bromcyanrk.: $N(R_1)(R_2)(R_3) + BrCN = (R_1)(R_2)N \cdot CN + BrR_3$ läßt sich nicht nur zur Darst. eines sekundären Amins aus einem tertiären verwenden, sondern auch zur Darst. gebromter Verbb.; man muß natürlich nach solchen Anwendungen der Rk. nicht im Gebiete von tertiären Basen suchen, die aus primären oder sekundären durch Alkylierung mit Hilfe von Halogenalkylen entstehen, sondern da, wo deren B. andere Rkk. zugrunde liegen. Gegenstand vorliegender Abhandlung ist der Fall, bei dem es sich um mit Hilfe von Aldehyden darstellbare tertiäre Amine handelt. In den durch Vereinigung der sekundären Basen R_2NH mit Aldehyden R·CHO und KCN entstandenen Nitrilen α-amidierter SS., $R_2N \cdot CH(R_1) \cdot CN$, besitzt der tertiäre N, soweit es sich um nicht aromatische Reste R handelt, die normale Reaktionsfähigkeit gegen BrCN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3933; C. **1907**. II. 1526), doch ist dort, wo Nitrile mit einwertigen Resten R am N der Rk. unterworfen werden, der Reaktionsverlauf kein einfacher,

Digitized by Google

und in solchem Fall ist es nicht möglich, Bromacetonitril rein zu gewinnen. In glatter Weise gelingt dies jedoch bei der Rk. zwischen Piperidoacetonitril und Bromcyan nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN + BrCN = C_5H_{10}N \cdot CN + Br \cdot CH_2 \cdot CN.$$

Auf die Homologen des Piperidoacetonitrils, das Propionitril etc., läßt sich die Rk. nicht übertragen; wahrscheinlich erfolgt dabei Aufspaltung des Ringes. Das so leicht zugänglich gewordene Bromacetonitril verhält sich tertiären Aminen gegenüber wie ein beliebiges Bromalkyl und tritt mit denselben zu quartären Ammoniumverbb., $(R_3N \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, zusammen, die gut zur Charakterisierung tertiärer Amine dienen können; seine Einw. auf tertiäre aromatische Amine vom Typus des Dimethylanilins, die erst bei erhöhter Temp. erfolgt, führt nicht zu CN-haltigen, quartären Verbb., sondern zu N-ärmeren Körpern; die Rk. verdankt ihren Verlauf der sogen. doppelten Dissoziation (vgl. S. 699). — Bei der Einw. des Bromacetonitrils auf Alkaloide wurden hochtoxische Verbb. erwartet, doch zeigten Verss. von HEINZ, daß Körper wie Atropin, Kodein, Strychnin etc. dabei in Verbb. übergehen, die zwar die Wrkg. quartärer Basen (Curarewrkg.) zeigen, aber keine HCN-Wrkg., außerdem aber die ursprüngliche Wrkg. des Ausgangsalkaloids gar nicht mehr oder nur stark abgeschwächt erkennen lassen.

Bromacetonitril, $Br \cdot CH_2 \cdot CN$, B. aus *Piperidoacetonitril* u. Bromcyan im Rohr unter Erwärmen auf dem Wasserbade, was bei Verarbeitung größerer Mengen überflüssig ist, da sich dann das Gemisch von selbst sehr stark erwärmt; von dem gleichzeitig entstehenden festen *Piperidodicyanomethylammoniumbromid*, $C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CN)_2 \cdot Br$, und dem *Piperidocyanamid*, $Kp._{10}$ 104°, wird es, da Wasserdampfdest. wegen seiner leichten Verseifbarkeit (vgl. das Verhalten des Jodacetonitrils, S. 700) nicht ratsam ist, am Besten durch Auslaugen mit Ä., in dem die quartäre Verb. unl. ist, und Fraktionieren getrennt; es geht zum größten Teil, nur wenig verunreinigt, bei 15 mm Druck zwischen 50—90° über; $Kp._{752}$ der reinen, wasserhellen, die Augenschleimhäute sehr stark angreifenden Fl. 150—151°. — Außer dem bekannten Propionitrilderivat wurden folgende Homologe des Piperidoacetonitrils dargestellt: *Piperido-α-n-butyronitril*, $C_5H_{10}N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$, aus Piperidin und Propionaldehydcyanhydrin oder Propionaldehyd, KCN und Natriumdisulfit, farblose Fl., $Kp._7$ 88—91°. — *Piperido-α-capronsäurenitril*, $C_5H_{10}N \cdot CH(C_4H_9) \cdot CN$, aus Piperidin u. Valeraldehyd, farblose Fl., $Kp._{12}$ 123°, riecht schwach nach Valeraldehyd. — *Piperido-α-caprylsäurenitril*, $C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CN$, aus Piperidin unter Benutzung von Önanthol, farbloses, dickes Öl, $Kp._9$ 158—159°, riecht schwach nach Önanthaldehyd. — Bei der Einw. von Bromcyan auf diese Homologen in der Wärme trat tiefgreifende Zers. ein, bei längerer Einw. in der Kälte lieferten sie als einzig greifbare Reaktionsprodd. nur die Bromhydrate der Ausgangsverbb., die, besonders wenn die Kette am N lang ist, durch W. zers. werden unter Abspaltung der Elemente des Aldehyds u. der Blausäure und B. von bromwasserstoffsaurem Piperidin; am deutlichsten tritt diese Umwandlung beim Caprylsäurenitril zutage, dessen HBr-Salz, $C_5H_{10}N \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CN, HBr$, in A. ll. ist u. daraus mit Ä. in schneeweißer, reiner Form gefällt wird, F. 155°.

Bromacetonitril und tertiäre Basen. Verbindung $[(C_2H_5)_3N \cdot CH_2 \cdot CN]Br$, aus *Triäthylamin* und Bromacetonitril, F. 202° unter Aufschäumen, in A. wl., ist hygroskopisch; Verbindung $[(C_3H_7)_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CN]Br$, aus *Tripropylamin*, F. 167° unter Aufschäumen, in A. l., ist hygroskopisch; Verbindung $[C_5H_{10}N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN]Br$, analog aus *Phenylpiperidin* auf dem Wasserbade, F. 171°, in A. wl.; Verbindung $[C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot CN]Br$, aus *Pyridin*, F. 160°, wl. in A. Setzt man zu der wss. Lsg. dieser letzten Verb. Alkali, so entsteht zuerst ein gelber Nd., wohl das Umlagerungsprod. II. der durch Alkali erzeugten Ammoniumbase I., der in SS. ll. ist und all-

Digitized by Google

mählich teils verschwindet, teils sich in einen tiefschwarzen Körper verwandelt, der in A. und Ä. unl. ist und aus der Lsg. in Chlf. durch Ä. als graugrünes, amorphes, sich an der Luft kastanienbraun färbendes Pulver gefällt wird, das bei 120° erweicht u. bei 150° schmilzt und nach der Zus. nicht III., sondern eine *Verbindung* $C_{14}H_{14}N_4O$ ist, die vielleicht der Formel IV. entspricht oder ein Gemisch

I. II. III. IV.

darstellt. — Verbindung $(C_9H_7N \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, aus *Isochinolin* und Bromacetonitril, F. 195°, wl. in A. Auch hier scheidet Alkali aus der wss. Lsg. einen roten, voluminösen Nd. ab, der bald zum Teil in Lsg. geht, zum Teil sich in schmutzigrotgelbe Flocken verwandelt; Löslichkeit wie oben, aus Chlf.-Ä., amorphes Pulver, das bei 150° erweicht und bei 160° schmilzt; seine Zus. ist fraglich. — Bei der Einw. von Bromacetonitril auf Dimethylanilin auf dem Wasserbade resultiert nach dem Reinigen durch A.-Ä. *Trimethylphenylammoniumbromid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Ähnlich verhält sich Dimethyl-p- und Dimethyl-m-toluidin; über den Verlauf der Rk. vgl. S. 699.

Bromacetonitril und Basen aus der Alkaloidreihe. Additionsprod. mit *Tropin* $(C_8H_{15}NO \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, B. auf dem Wasserbad, durch Zerreiben mit A. (darin wl.) isoliert, beginnt bei 215° sich zu schwärzen, schm. bei 225°, ist physiologisch unwirksam. Mit *Atropin* liefert es ein hygroskopisches Prod., dessen Pt-Salz, $(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CN)_2PtCl_6$, aus W. rote Kryställchen bildet, F. 215°; mit *Cocain* die Verb. $(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, F. 169° unter Aufschäumen, wl. in A., mit *Papaverin* die nicht merklich hygroskopische, durch eine geringe Verunreinigung schwach grünlich gefärbte Verb. $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, F. 204°, wl. in A., mit *Kodein* auf dem Wasserbade die Verb. $(C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, aus einem A.-Methylalkoholgemisch + Ä., weißes Pulver, F. 189°, wl in A., l. in Methylalkohol, mit *Strychnin* beim Erwärmen die Verb. $(C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$, nach dem Auskochen mit wenig h. W., weiße Kryställchen, F. 275°, wl. in A., l. in Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2113—23. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Über Betaincarbonsäuren und Betaincarbonsäureamide.* Schüttelt man die quartären Ammoniumbromide, $R_3N(CH_2 \cdot CN)_2Br$, mit Silberoxyd, so findet nicht nur Ersatz des Br durch OH statt, sondern es wird gleichzeitig mindestens eine der Cyanomethylgruppen, auch wenn man bei 0° arbeitet, verändert; da sich in Lsg. ein stark Ag-haltiger Körper befindet, enthält er wahrscheinlich die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, deren H-Atome am N ja durch Ag substituiert werden können. Entsilbert man die primär entstehenden Lsgg. mit H_2S und dampft ein, so erhält man in quantitativer Ausbeute Amide von Betaincarbonsäuren (I.), die durch weitere Verseifung in die Betaincarbonsäuren selbst (II.) übergehen, Verbb., die sich von den Betainen (III.) durch den höher liegenden F. und den Mangel an hygroskopischen Eigenschaften unterscheiden.

I. $R_3N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)(CH_2CO \cdot O)$ II. $R_3N(CH_2 \cdot CO_2H)(CH_2 \cdot CO \cdot O)$ III. $R_3N(CH_3)(CH_2 \cdot CO \cdot O)$

Dimethyl-bis-cyanomethylammoniumbromid, $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CN)_2Br$. B. durch Vermischen von Dimethylaminoacetonitril und Bromacetonitril unter Zusatz von etwas A., glänzende Krystalle, F. 135°; bei der Darst. muß jede Erwärmung vermieden werden, da das Präparat sonst in unangenehmer Weise verunreinigt wird, wahr-

Digitized by Google

scheinlich durch $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CN) \cdot Br$. — Beim Behandeln des quartären Bromids mit Silberoxyd, dann mit H_2S entsteht *Betaincarbonsäureamid*, $C_6H_{12}N_2O_2$ (analog Formel I.), aus Methylalkohol + Ä. weißes Pulver, F. 122°, das $^1/_2$ Mol. W. enthält; dasselbe wird bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 80° abgegeben, doch beginnt die Substanz sich dabei zu zersetzen; daß man es mit wasserhaltigem Amid und nicht einem Gemenge des Amids mit dem NH_4-Salz der Säure zu tun hat, folgt daraus, daß mit Alkali kein NH_3 frei wird. Das Amid ist unl. in Ä., wl. in A. und Aceton, l. in Methylalkohol. — Durch Behandlung des Amids mit SS. kann die Amidgruppe verseift werden, und man erhält ein Gemenge von Ammoniak- und Betaincarbonsäuresalz; das in wenig h. W. gel. Gemenge scheidet beim Erkalten einen weißen Krystallbrei ab, aus Methylalkohol (darin leichter als in A. l.) + Ä. schneeweißes Krystallpulver, $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot Cl$, F. 207°; aus dem salzsauren Salz erhält man durch Behandeln mit Silberoxyd, H_2S und Eindampfen die freie *Betaincarbonsäure*, $C_6H_{11}NO_4$ (analog Formel II.), weißes, luftbeständiges Krystallpulver, F. 245°, swl. in A. Man kann dieselbe natürlich auch unter Umgehung des Amids direkt durch Verseifung des Dimethyl-bis-cyanomethylammoniumbromids mit konz. HCl oder HBr erhalten. Sie ließ sich nicht unter Abspaltung von CO_2 in gewöhnliches Betain überführen oder durch Erhitzen intramolekular unter B. eines tertiären N-Derivates verändern.

Aus bis-Cyanomethylpiperidiniumbromid (vgl. S. 697 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3936; C. **1907**. II. 1526) erhält man in analoger Weise das *Piperidoessigsäureamidessigsäurebetain*, $C_9H_{16}O_3N_2$ (analog Formel I.), aus Methylalkohol und Ä. hält es noch W. zurück, das bei 105° abgegeben wird; schneeweißes Pulver, F. 230° (trocken), wl. in A., l. in Methylalkohol, unl. in Ä. — *Piperidoessigsäureessigsäurebetain*, $C_9H_{15}NO_4$ (analog Formel II.) erhält man analog der Betaincarbonsäure aus dem Chlor- oder Bromhydrat des Amids oder direkt, ohne das Amid zu isolieren; weißes Pulver, F. 249°, unl. in A.; das salzsaure Salz krystallisiert aus W. + $2H_2O$, zu Rosetten gruppierte Nadeln, F. 137° unter Aufschäumen, wasserfrei (durch Fällen der Lsg. des wasserhaltigen Prod. in A. mit Ä.), F. 200°; das Bromhydrat bildet aus W. (in k. nicht ll.) glänzende Nadeln + $2H_2O$, F. 147—148°. — Setzt man das Jodmethylat des *Piperidoessigesters* mit AgCl um, so erhält man sein *Chlormethylat*, $C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot Cl$, F. 189°, hygroskopisch, zll. in A.; Platindoppelsalz: $(C_{10}H_{20}NO_2)_2Cl_6Pt$, gelbrote Kryställchen, F. 225°, ll. in h. W. Beim Eindampfen mit HCl verwandelt sich der Cl-haltige Ester in das salzsaure Salz des *Piperidomethylessigsäurebetains*, $C_5H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot Cl$, F. 213° unter Aufschäumen, nicht hygroskopisch, wl. in A.; Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NO_2)_2Cl_6Pt$: rotgelbe Kryställchen, F. 219°. Aus dem salzsauren Salz erhält man das freie Betain, $C_8H_{15}NO_2$ (analog Formel III.) (vgl. KLAGES und MARGOLINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4193; C. **1904**. I. 262), F. 116° (nicht ganz scharf), das noch hygroskopischer als das gewöhnliche Betain ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2123—29. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Über die Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbindungen und eine bequeme Synthese des Jodacetonitrils*. Die Rk. zwischen Dimethylanilin und Bromacetonitril (vgl. S. 698) konnte Vf. aufklären, als er zum Jodacetonitril überging; bei Wasserbadtemp. verlief hier die Rk. genau so, beim vorsichtigen Arbeiten in der Kälte jedoch führte sie zum direkten Additionsprod. der Komponenten, das sich beim Erwärmen schnell und quantitativ nach der Gleichung:

$$2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2CN) \cdot J =$$
$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot J + J \cdot CH_2 \cdot CN + C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$$

spaltet. Offenbar hat man es mit einer primären Doppeldissoziation des Additionsprod. in die vier Spaltungsstücke:

Digitized by Google

$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + J \cdot CH_2 \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN + CH_3J$

und der nachfolgenden Vereinigung des ersten u. vierten unter ihnen zu tun. Sie ist deshalb von Interesse, weil sie bei auffallend niedriger Temp. (100°) stattfindet, die Isolierung sämtlicher Spaltungsprodukte zuläßt, und, da sich das cyanierte quartäre Jodid auch aus $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN + CH_3J$ bildet, die Möglichkeit bietet, Jodmethyl leicht in Jodacetonitril zu verwandeln. Dies Verf., wie auch die Darst. von Bromacetonitril dürften wohl die ersten Beispiele dafür sein, daß der Zerfall eine Ammoniumhalogenverb. zur Darst. eines Halogenalkyls verwertet werden kann.

Mit Hilfe des Jodacetonitrils kann man leicht die cyanierte Methylgruppe an den tertiären N angliedern, da wo tertiäre aromatische Basen leicht mit demselben reagieren, und so leicht zu reinigenden, in S. unl. Derivaten der Base gelangen, neben denen außerdem die CH_3J-Additionsprodd. entstehen. Diese Rk. hat Wert für die Charakteristik der p- und m-Derivate des Dimethylanilins etc. und kann vielleicht über die Stellung eines Substituenten zum N im Benzolkern Aufschluß geben, da o-substituierte, tertiäre Amine zu ihr nicht befähigt sind; auch auf tertiäre Diamine läßt sie sich anwenden, verläuft hier aber im allgemeinen unter B. von drei verschiedenen Verbb., da sich Ersatz von CH_3 durch $CH_2 \cdot CN$ u. die Addition von CH_3J entweder gleichzeitig im selben Molekül abspielen oder auf 2 Moleküle verteilen kann.

Die leicht dissoziierenden, quartären Verbb. mit dem $\cdot CH_2 \cdot CN$-Rest haben mit den von WEDEKIND untersuchten mit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ das gemeinsam, daß sie am selben N-Atom außer dem Phenylrest noch einen aliphatischen tragen, der am β-Kohlenstoffatom eine mehrfache Bindung aufweist. Dies scheint in vielen Fällen die Dissoziation bei niedriger Temp. zu befördern. Auf eine leicht erfolgende doppelte Dissoziation lassen sich vielleicht auch alte Beobachtungen von STÄDEL und SIEPERMANN zurückführen, wonach Bromacetophenon das Dimethylanilin in Methylphenacylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid, und Jodmethyl das Methylphenacylanilin in Jodacetophenon und Trimethylphenylammoniumjodid überführt. Vf. fand, daß Jodacetophenon analog dem Bromacetophenon auf Dimethylanilin einwirkt, ohne das primär zu erwartende Additionsprod. zu isolieren, da sich WEDEKIND diesem Gegenstand neuerdings wieder zugewandt hat.

Experimentelles. *Phenyldimethylcyanomethylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Dimethylanilin und Jodacetonitril bei 2—3-tägigem Stehen, wobei die Temp. 10° nicht überschreiten darf; aus h. A. + Ä., schneeweißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver, F. 100° unter Aufschäumen. Die B. aus Cyanomethylmethylanilin und CH_3J findet dreimal langsamer statt. Beim Erhitzen bis zum F. spaltet es sich in *Trimethylphenylammoniumjodid*, *Jodacetonitril* u. *Phenylmethylaminoacetonitril*. — *Jodacetonitril*, $J \cdot CH_2 \cdot CN$. B. durch 12—15-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Phenylmethylaminoacetonitril u. 2 Mol. Jodmethyl auf dem Wasserbade, am besten in zugeschmolzenen Glasgefäßen von nebenstehender Form (Fig. 21) aus schwer schmelzbarem Glas, die SCHOTT in Jena liefert; mit Ä. isoliert, geht die Hauptmenge unter 9 mm Druck von 73—76° über, bei ca. 140° dest. unverändertes Phenylmethylaminoacetonitril über; $Kp_{.16}$ des reinen Jodacetonitrils 75°, Ausbeute 80—85 g aus 100 g Phenylmethylaminoacetonitril; es ist sehr empfindlich gegen W., wodurch es verseift wird, vielleicht unter B. von Jodacetamid; es greift die Schleimhäute weniger an wie Bromacetonitril, Brom- und Jodessigester.

Fig. 21

p-Tolyldimethylcyanomethylammoniumjodid, $C_{11}H_{15}N_2J = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Dimethyl-p-toluidin u. Jodacetonitril einerseits, p-Tolylmethyl-

Digitized by Google

aminoacetonitril (vgl. S. 695) und Jodmethyl andererseits wie in der Phenylreihe; in A. ist es etwas schwerer l., schm. auch bei 100° unter B. von Tolyltrimethylammoniumjodid (verflüchtigt sich bei 220°), Jodacetonitril und Tolylmethylaminoacetonitril, wobei man die Zers. genauer als in der Phenylreihe quantitativ verfolgen kann. — *Phenylmethyläthylcyanomethylammoniumjodid*, $C_{11}H_{15}N_2J$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot (C_2H_5)(CH_2 \cdot CN) \cdot J$. B. aus Methyläthylanilin und Jodacetonitril in der Kälte; aus k. A. + Ä. weißes Krystallpulver, in A. schwerer löslich als die vorhergehend beschriebenen Verbb.; die Verb. schmilzt bei 100° und scheint dabei eine dreifache Spaltung (Tripeldissoziation) zu erleiden in $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5 + J \cdot CH_2 \cdot CN$, in $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CN) + JCH_3$ und drittens in $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CN) + JC_2H_5$, worauf die Beschaffenheit des erhaltenen Phenyldimethyläthylammoniumjodids hinsichtlich Ausbeute und Reinheit hindeutet. *Phenyläthylaminoacetonitril* und Jodmethyl liefern beim Stehen auch nach langer Zeit keine Abscheidung; beim Erhitzen im Rohr unter Anwendung von überschüssigem JCH_3 erhält man im wesentlichen Jodacetonitril und *Phenyldimethyläthylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)J$, F. aus A.-Ä. 135°, denselben F. zeigt auch die direkt dargestellte Verb. Noch träger wirken Phenylmethylaminoacetonitril und Jodäthyl aufeinander ein; nach 30-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad konnte neben dem Ausgangsmaterial nur wenig *Methyldiäthylphenylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3) \cdot J$, gewonnen werden. — Verbb. mit o-Substitution sind nicht mehr darstellbar, ebenso nicht das Phenyldiäthylcyanomethylammoniumjodid. *Phenyldimethylcyanoäthylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2[CH(CN) \cdot CH_3] \cdot J$, schließlich ist als solches nicht isolierbar, bildet sich aber wahrscheinlich vorübergehend bei höherer Temp. aus Methylcyanoäthylanilin und Jodmethyl, da beim Erwärmen auf dem Wasserbade viel *Phenyltrimethylammoniumjodid* entsteht, das mit Ä. abgeschieden kann; das äth. Filtrat enthält HCN und einen harzigen, J-haltigen Körper, die beide wahrscheinlich aus dem primär durch Zerfall gebildeten α-Jodpropionitril stammen.

Der Ersatz von Methyl durch Cyanomethyl in tertiären, aromatischen Basen mit Hilfe von Jodacetonitril ergibt sich aus dem Vorstehenden u. gestaltet sich einfacher, als wenn man die methylfreien, sekundären Basen mit Formaldehyd, Natriumdisulfit u. KCN kondensiert; z. B. lassen sich so Dimethyltoluidin u. p-Bromdimethylanilin viel einfacher in die S. 694 u. 695 beschriebenen Cyanderivate verwandeln, als nach den dort angegebenen Methoden. Neu dargestellt wurden folgende Cyanomethylkörper: *p-Jodphenylmethylaminoacetonitril*, $J \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, B. aus p-Joddimethylanilin und Jodacetonitril auf dem Wasserbade; man kocht mit A. das Reaktionsprod. auf u. filtriert von dem gleichzeitig entstandenen, in A. unl. *Jodmethylat des Joddimethylanilins*, $J \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$, aus W. (darin wl.) glänzende, weiße Kryställchen, F. 212°, ab. Aus der alkoh. Lsg. scheidet dann verd. S. das Prod. ab, das durch Lösen in A. u. Fällen mit verd. Alkali u. Umkrystallisieren aus Ä. (darin ll.) gereinigt wird; F. 60°; färbt sich an der Luft violett. — *β-Naphthylmethylaminoacetonitril*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. aus Jodacetonitril u. β-Dimethylnaphthylamin, neben Naphthyltrimethylammoniumjodid, das durch Fällen mit Ä. aus der alkoh. Lsg. entfernt wird; aus A., F. 76°. — *Thallylaminoacetonitril*, $CH_3O \cdot C_6H_3N \cdot CH_2 \cdot CN$. B. aus Methylthallin u. Jodacetonitril durch mehrstdg. Erwärmen; aus Ä. glänzende Krystalle, F. 68°. — Bei der Einw. von Jodacetonitril auf Tetramethyldiaminodiphenylmethan auf dem Wasserbade erhält man folgende Verbb.: das *Dijodmethylat der Tetramethylbase*, in W. ll., dann das *Monojodmethylat der Trimethylcyanomethylbase*, $J \cdot (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, ll. in h. W., wl. in der Kälte in W., Chlf., Aceton, A., aus einem Aceton-A.-Gemisch + Ä., dann aus A.-Ä. umkrystallisiert, F. 172—173° u. aus der von den Jodmethylatverbb. befreiten alkoh.-äth. Lsg. das *bis-Cyanomethyldimethyldiaminodiphenylmethan*, $[CN \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_2$, aus A., F. 107°; es entsteht

Digitized by Google

natürlich auch bei der Einw. von Jodacetonitril auf symm. Dimethyldiaminodiphenylmethan und läßt sich durch 3-stdg. Erwärmen im Rohr mit der 5-fachen Menge kons. HCl auf 120° in die *Dicarbonsäure*, $[COOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_2$, überführen, ll. in SS. und Alkalien und w. A., wl. in k. A., sintert bei 122° zusammen und schm. bei 126° zu einer roten Fl. Ebenso leicht läßt sich auch das *bis-Cyanomethyldimethylbensidin* (vergl. S. 695) aus Tetramethylbensidin und Jodacetonitril erhalten.

Dimethylanilin (2 Mol.) und *Jodacetophenon* (1 Mol.) setzen sich auf dem Wasserbade vollständig um in *Trimethylphenylammoniumjodid* u. *Phenylmethylaminoacetophenon* (aus A., F. 120°). Die Einw. verläuft hier schneller als die Rk. mit Bromacetophenon u. ohne B. des schon von STÄDEL u. SIEPERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 841) beobachtete Nebenprod., das Vf. als *Diphenacylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, unl. in A. u. Chlf., F. 225°, erkannt hat, und durch weitere Einw. von Bromacetophenon auf Methylphenacylanilin unter Austritt von $BrCH_3$ entsteht. — *Jodacetamid*, $J \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, das sich beim Kochen von Chloracetamid mit etwas überschüssigem NaJ in alkoh. Lsg. bildet und, aus wenig W. umkrystallisiert, rein bei 95° schmilzt (HENRY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 31. 128, gibt 157° an), verbindet sich mit Dimethylanilin auf dem Wasserbade direkt zu dem in A. wl. *Additionsprodukt* $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot J$, F. 149°, das beim Erwärmen bis zum F. unverändert bleibt; erst beim weiteren Erhitzen findet geringe Gasentw. u. Braunfärbung statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2130—44. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine.* Bei der Unters. dieser Frage ergab sich, daß sich Methylanilin und seine aliphatischen Homologen in neutraler oder alkal. Lsg. mit Formaldehyd sehr leicht zu Methylendiaminderivaten kondensieren; schwieriger verläuft die Rk. beim Methyl-o-toluidin und noch schwieriger bei der p-Verb. Kocht man Dimethyl- (oder Diäthyl-) diphenylmethylendiamin mit SS. oder behandelt man von vornherein Methyl- (resp. Äthyl-)anilin (2 Mol.) mit Formaldehyd (1 Mol.) in saurer Lsg., so ist das Prod. in beiden Fällen das gleiche und besteht aus der sekundären Ausgangsbase, u. einem Gemenge des Diphenylmethankörpers mit einem höher molekularen Prod., das sich bei Anwendung von Formaldehyd im Überschuß in größerer Menge bildet und dadurch zustande kommen dürfte, daß die zum N o-ständigen H-Atome der Diphenylmethanbase einer weiteren Kondensation mit Formaldehyd eventuell unter Mitwirkung des noch vorhandenen Methylanilins anheimfallen, z. B. $CH_2[C_6H_4(NH \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3)]_2$. Beim Methyl-o- und Methyl-p-toluidin werden die entsprechenden Diphenylmethanbasen, da hier zur weiteren Kondensation nur halb so viel o-ständige H-Atome zur Verfügung stehen, nur von geringen Mengen höher sd. komplizierter Kondensationsprodd. begleitet. Wahrscheinlich findet bei der Darst. primärer Diaminodiphenylmethanderivate eine ähnliche Wrkg. des Formaldehyds über das beabsichtigte Ziel hinaus statt; doppelte Substitution der Aminowasserstoffatome in aromatischen Basen schränkt dagegen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, ein mehr wie einmaliges Eingreifen des Formaldehyds sehr ein. Im Einklang damit steht, daß Dimethyl-o- u. -p-toluidin mit Formaldehyd keine Diphenylmethanbasen liefern, sondern nur in geringem Umfang in Derivate des Benzylalkohols übergehen, die später beschrieben werden sollen.

Dimethyldiphenylmethylendiamin, $CH_2[N(CH_3 \cdot C_6H_5)_2]_2$, B. aus Methylanilin (2 Mol.) und 40%ig. wss. Lsg. von Formaldehyd (1 Mol.), die durch etwas Alkali befördert wird. Die unter 12 mm Druck übergehende farblose Fl. erstarrt zu einer weißen Krystallmasse, F. 35°; ll. in verd. SS., dabei tritt Geruch nach Formaldehyd und auf Zusatz von Alkali nach Methylanilin auf; die umlagernde Wirkung der SS.

Digitized by Google

äußert sich also primär in einer Rückwärtsspaltung in die Komponenten. Das bei der Reaktion in salzsaurer Lösung bei 100° (vgl. DRP. 68011) oder aus Dimethyldiphenylmethylendiamin unter dem Einfluß von HCl entstehende Gemisch trennt man, indem man es alkalisch macht und Wasserdampf durchbläst, wobei Methylanilin sich verflüchtigt; das zurückbleibende Öl wird nach dem Trocknen fraktioniert, wobei hauptsächlich bei 252—262° (9 mm) das *Dimethyldiaminodiphenylmethan*, $[CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2CH_2$, übergeht; die im Destillierkolben zurückbleibende schwarzbraune M. erstarrt beim Erkalten zu einem Glas, das nach dem Zerreiben ein hellbraunes, kolophoniumähnliches Pulver bildet, ll. in A. u. Ä. wl. in Lg., unl. in W., l. in SS., aus denen Ammoniak graue Flocken fällt, die zu einem grauen Pulver eintrocknen; die Verb. erweicht bei 50° und geht über 100° in eine dünnfl. Schmelze über; sie ist vielleicht ein Gemisch mehrerer Verbb.; da sie in saurer Lsg. eine Nitrosoverb. (unl. in SS.) liefert, enthält sie den N in sekundärer Bindung. Von der Menge der anwesenden HCl ist die Rk. in weiten Grenzen unabhängig; im Gegensatz dazu bedingt eine Vergrößerung der Menge des Formaldehyds ein schnelles Anwachsen der Menge des undestillierbaren Nebenprod. Zur Darst. des Dimethyldiaminodiphenylmethans führt man die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende, macht alkal., nimmt mit Ä. auf, trocknet u. fraktioniert. — *Symm. Diäthyldiphenylmethylendiamin*, $[C_2H_5 \cdot N(C_6H_5)]_2$, B. in analoger Weise aus Äthylanilin und Formaldehyd, aus Lg. (in k. wl.) glänzende, weiße Nadeln, F. 79°; $Kp._9$ 205°, doch lassen sich größere Mengen wegen seines großen Krystallisationsvermögens nicht destillieren. Durch SS. wird es wie die Methylverb. gespalten; bei der Einw. von Formaldehyd auf Äthylanilin bei Ggw. von HCl wiederholen sich dieselben Erscheinungen wie oben; es entsteht *Diäthyldiaminodiphenylmethan* $CH_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$, geruchlose, schwach gelb gefärbte Fl., $Kp._{10}$ 255°, erstarrt nicht; sein *Nitrosoderivat* $[C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, ist wl. in k. A., F. 83°; sein *Phenylsulfoharnstoff* $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, ist swl. in A., ll. in Chlf., aus Chlf. + A. weiße Krystallblättchen, F. 153°. Das außerdem entstehende, nicht unzers. sd. Kondensationsprod. bildet hier eine dicke, zähe M.

Methyl-o-toluidin erhält man wie die p-Verb. (vgl. S. 695) durch Anwendung der Bromcyanmethode, wenn auch langsamer; zum Zwecke der Cyanierung muß man mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmen; das neben in Ä. unl., sich bei 200° verflüchtigendem *Trimethyl-o-tolylammoniumbromid* gebildete *o-Tolylmethylcyanamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CN$, ist ein farb- und geruchloses Öl, $Kp._8$ 135—136°; es wird erst nach 20stdg. Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 zum Methyl-o-toluidin in einer Ausbeute, die auch bei weiterem Kochen nicht merklich steigt, verseift; nebenher bildet sich dabei ein mit Wasserdampf flüchtiger Körper, der im wesentlichen aus Dimethyldiaminodi-o-tolylmethan (siehe weiter unten) besteht; der zu der B. dieses Körpers nötige Formaldehyd hat sich in diesem besonderen Fall wahrscheinlich aus dem C der CN-Gruppe bei der Verseifung gebildet. *o-Tolylcyanamid* verhält sich bei der Verseifung anders; es bildet sich dabei nur o-Toluidin und *o-Tolylharnstoff* (F. 182°). — *Symm. Dimethyldi-o-tolylmethylendiamin*, $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$, B. durch 4stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade von o-Methyltoluidin mit Formaldehyd in alkal. Lsg., farblose Fl., $Kp._{18}$ 212—15°, erstarrt nicht, wird durch SS. glatt zerlegt; in saurer Lsg. bildet sich *Dimethyldiaminodi-o-tolylmethan*, $CH_2[C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3]_2$ (vergl. DRP. 67478 und GNEHM u. BLUMER, LIEBIGs Ann. **304**. 114; C. **99**. I. 343) ohne nennenswerte Begleitung komplisierterer Kondensationsprodd.; $Kp._9$ 255°, F. 87°; dasselbe entsteht auch durch Umlagerung des Dimethylditolylmethylendiamins durch 12stündiges Erwärmen mit Säuren. Das kompliziertere Kondensationsprod. entsteht erst bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd in größeren Mengen, aber nicht in dem Maße wie in der Phenylreihe; es hat das Aussehen u. die Eigenschaften wie dort, auch die analoge Zus. — *Methyl-*

Digitized by Google

p-toluidin reagiert mit Formaldehyd noch träger als die o-Verb.; nach mehrstdg. Einw. in neutraler oder schwach alkal. Lsg. erhält man nur in geringer Menge das *Dimethyldi-p-tolylmethylendiamin*, $CH_2[N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$, das bei 215° (10 mm) übergeht und in der Vorlage sofort zu weißen Krystallen erstarrt, F. 68°. Auch die Rk. in saurer Lsg. verläuft hier langsamer als in den vorher beschriebenen Fällen. Nach 12stdg. Einw. erhält man das bei 227—228° (10 mm) übergehende *Dimethyldiaminodi-p-tolylmethan*, das beim Erkalten eine zähe, gummiartige Substanz bildet; die *Nitrosoverbindung*, $CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH_3]_2$, ist fest, aus Ä. hellgelbes Krystallpulver, F. 123°.

Dieselbe Verschiedenheit zwischen Methylanilin und Methyl-o-toluidin wie gegen Formaldehyd, zeigt sich auch bei der Umwandlung von Aminobenzylbasen in Diphenylmethanbasen, die durch Kochen mit Aminen in saurer Lsg. bewerkstelligt wird (vgl. DRP. 108064 u. a.; C. **1900**. I. 1112). Während nämlich Methyl-o-toluidin nach den Patentangaben einen glatten Verlauf der Rk. ergibt, erhält man aus *Methylanilin* und *Dimethylaminobenzyl-p-toluidin* neben abgespaltenem p-Toluidin und dem *Trimethyldiaminodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$, wieder ein braunes undestillierbares Prod. von komplizierterer Zus., das dieselben Eigenschaften wie das Prod. der Formaldehydkondensation aufweist, aber zähflüssig bleibt. Die Trimethyldiaminodiphenylmethanbase sd. bei 245—246° (9 mm), F. 57°, *Nitrosoverbindung*, unl. in S., aus A. gelbe Kryställchen, F. 96—97°. Die B. der Diphenylmethanbase und des komplizierteren Reaktionsprod. kommt vielleicht dadurch zustande, daß aus dem Aminobenzylkörper primär der Komplex $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ abgespalten wird, der dann in die zweite Komponente ein- oder zweimal eingreifen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2145—56. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Charakterisierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1,5-Dibrompentan.* Vf. empfiehlt das Dibrompentan als diagnostisches Mittel zur Erkennung verschiedener Klassen von Aminen. Es verhält sich im großen und ganzen ähnlich dem o-Xylylenbromid (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1707; C. **98**. II. 337), bietet aber vor diesem dank der einheitlichen Natur des Reaktionsverlaufes nicht unwesentliche Vorteile; so verschwindet beim Dibrompentan der Unterschied zwischen der aromatischen und aliphatischen Natur der Base. 1. Primäre Amine liefern, wenn sich am N eine offene Kette, ein hydrierter C-Ring, ein heterocyclischer Ring oder ein in o-Stellung nicht substituierter Benzolring befindet, mit Dibrompentan ohne Pentamethylendiaminderivate tertiäre Piperidine, die basische Eigenschaften besitzen und durch Dest. leicht rein erhalten werden können; nur wenn der Benzolkern in o-Stelle zur NH_2-Gruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt nach SCHOLTZ u. WASSERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 852; C. **1907**. I. 1122) die B. von Pentamethylendiaminderivaten. 2. Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin etc. liefern ausschließlich quartäre Piperidiniumverbb., die auch bei sekundären, aromatischen Basen das Hauptprod. bilden, neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethylendiaminbasen, die nur dann als einziges Prod. auftreten, wenn der Benzolkern in o-Stellung zum N substituiert ist. 3. Tertiäre Amine liefern immer nur Diammoniumbromide, die sich jedoch nur zur Charakterisierung einer tertiären, cyclischen Base wie Pyridin, Methylpiperidin etc. und namentlich in der Alkaloidreihe zu eignen scheinen; denn

$$1.\ (CH_2)_5Br_2 + 3H_2NR = (CH_2)_5{>}NR + 2NH_2R, BrH,$$
$$2.\ (CH_2)_5Br_2 + 2HNR_2 = (CH_2)_5{>}N(R_2)Br + R_2NH, HBr,$$
$$3.\ (CH_2)_5Br_2 + 2NR_3 = Br(R_3)N\cdot(CH_2)_5\cdot N(R_3)Br$$

Digitized by Google

die Derivate der aliphatischen Amine sind im allgemeinen sehr hygroskopisch, und die der aromatischen Basen bilden sich auch bei 100° so langsam, daß der Rk. keinerlei praktische Bedeutung zukommt.

Primäre Amine. Ebenso glatt wie in früher untersuchten Fällen vollzieht sich die Umsetzung mit Dibrompentan auch, wenn es sich um eine primäre Base mit größerem oder komplizierter gebautem Molekül handelt, z. B. beim Phenoxybutylamin u. beim Camphylamin, $C_{10}H_{17}\cdot NH_2$. — *Camphylpiperidin*, $C_{10}H_{17}N < C_5H_{10}$. B. aus 3 Mol. Camphylamin und 1 Mol. Dibrompentan unter Zusatz von Ä. beim Erwärmen auf dem Wasserbad; nach der Trennung von Camphylamin mittels Benzolsulfochlorid, wobei sich *Benzolsulfocamphylamin*, zähes, rötliches, in verd. Alkali unl. Öl, bildet, erhält man es aus verd. S. + Alkali als wasserhelle, geruchlose Fl., $Kp._{10}$ 134—135°; Pikrat $C_{15}H_{27}N\cdot C_6H_3O_7N_3$, ll. in A. u. etwas A.-haltigem Ä., F. 117°.

Sekundäre Amine. *Diäthylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(C_2H_5)_2\cdot Br$. B. aus Diäthylamin und Dibrompentan unter Zusatz von etwas Ä. oder Chlf. auf dem Wasserbade und Zusatz von HBr zur Reaktionsmasse; aus A.-Ä. weiße, glänzende Blättchen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und bei 257° schmelzen, dabei in Bromäthyl und Äthylpiperidin zerfallend; Platinsalz, $[C_5H_{10}N(C_2H_5)_2]_2Cl_6Pt$, ll. in W., daraus rotgelbe Kryställchen, F. 240°. — *Diamylpiperidiniumbromid*. B. aus Diisoamylamin u. Dibrompentan auf dem Wasserbade, aus Chlf. + Ä. silberglänzende Blättchen, F. 115°, sind hygroskopisch; Golddoppelsalz: F. 177°, Platindoppelsalz, $[C_5H_{10}N(C_5H_{11})_2]_2Cl_6Pt$ beginnt sich bei 212° zu schwärzen, ist bei 216° geschmolzen, beide sind in h. W. fast unl. — Beim Erwärmen von *Methylanilin* (2 Mol.) mit Dibrompentan (1 Mol.) auf dem Wasserbade erfolgt nach kurzer Zeit Rk. unter Wärmeentw.; bei Anwendung nicht allzu großer Mengen bildet sich nur Methylphenylpiperidiniumbromid, neben kleinen Quantitäten von symm. Dimethyldiphenylpentamethylendiamin; bei größeren Mengen dagegen, wobei auch eine größere Wärmeentw. eintritt, bleibt zwar die Ausbeute an dem Diamin unverändert, dagegen nimmt die Menge des quartären Bromids ab, und daneben tritt das in Ä. unl. basische *N-Phenylpiperidin* auf, das bei schon nicht allzu hoher Temp. durch Zerfall des Bromids entstehen kann. *Methylphenylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(C_6H_5)(CH_3)\cdot Br$, sll. in A., aus A. + Ä. schneeweißer Krystallbrei, ist schwach hygroskopisch, schm. bei 170° unter Aufschäumen, wobei es in $BrCH_3$ u. Phenylpiperidin zerfällt. *Dimethyldiphenylpentamethylendiamin*, $CH_3\cdot N(C_6H_5)\cdot(CH_2)_5\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_3$, $Kp._9$ 244—245°, hellgelbe, zähe Fl., die zu einer festen, weißen M., F. 38°, erstarrt, ll. in SS., bildet keine gut krystallisierenden Salze; Pikrat, aus Ä. gelbe Flocken, unl. in A. und W. Die Ausbeute ist gering, steigt aber, wenn man die Menge des Methylanilins vergrößert. — Analog dem Methylanilin verhält sich das *Äthylanilin*, ohne daß sich jedoch das Phenylpiperidin in nachweisbarer Menge bildet, da die Rk., also auch die Wärmeentw. eine geringere ist und auch das quartäre Äthylprod. weniger leicht wie der Methylkörper dissoziiert; die Reaktionsprodd. sind: *Diäthyldiphenylpentamethylendiamin*, $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot(CH_2)_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$, schwach gelbe, zähe, nicht erstarrende Fl., $Kp._7$ 257—259° u. *Äthylphenylpiperidiniumbromid*, $C_5H_{10}N(C_2H_5)\cdot(C_6H_5)\cdot Br$, F. 217°, die Schmelze spaltet bis 250° kein Bromäthyl ab. — Im Gegensatz zu den beiden beschriebenen aromatischen Basen liefert das *Methyl-o-toluidin* bei ca. 12-stünd. Erwärmen mit Dibrompentan nur *Dimethyldi-o-tolylpentamethylendiamin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot(CH_2)_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, farblose Fl. von glycerinähnlicher Konsistenz, $Kp._9$ 229°; Pt-Salz: voluminöser, orangefarbiger Nd., aus W. zähes, rotes Öl; Pikrat, $C_{18}H_{30}N_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, wl. in A., F. 184°. — Beim längeren Erwärmen von *Tetrahydrochinolin* mit Dibrompentan auf dem Wasserbade erhält man das Pentamethylenderivat, $C_9H_{10}N\cdot(CH_2)_5\cdot NC_9H_{10}$, wl. in A. und Methylalkohol, leichter in Äther und Aceton, glänzende Krystalle, F. 76°. Pikrat, $C_{29}H_{30}N_2\cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$, erweicht bei ca. 70°, verflüssigt sich unterhalb von 90°.

Digitized by Google

Tertiäre Amine. *Triäthylamin* und Dibrompentan vereinigen sich auf dem Wasserbade nach mehreren Stunden zu einer in A. nicht all. Krystallmasse, die äußerst hygroskopisch ist; das zugehörige Pt-Salz schm. bei 235°, ll. in w. W. — *N-Phenylpiperidin* bildet mit Dibrompentan eine schwach rötliche, in A. ll., sehr hygroskopische Krystallmasse; das dem Bromid entsprechende Chlorid liefert ein blaßgelbes, voluminöses Salz, $[(C_6H_5 \cdot NC_5H_{10})_2(CH_2)_5]Cl_6Pt$, das in h. W. nicht merklich l. ist, aber beim Erwärmen damit in ein rotes Krystallpulver übergeht, F. 216°. — *Chinolin* und Dibrompentan trüben sich bald auf dem Wasserbad und liefern die Verb. $Br \cdot C_9H_7N \cdot (CH_2)_5 \cdot C_9H_7N \cdot Br$, aus A. (in k. wl.) gelblichrotes Krystallpulver, F. nach vorherigem Sintern 200°. — *Tropin* und Dibrompentan liefern auf dem Wasserbad die Verb. $(C_8H_{15}NO)_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot Br_2$, feste, weiße M., wl. in A., F. 232°, zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an. — *Strychnin* und Dibrompentan bilden beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Methylalkohol die Verb. $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot Br_2$, aus W. umkrystallisierbar, weiß, schm. nicht bis 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2156—65. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Synthese des symm. Diphenylcadaverins.* Vf. berichtet über zwei verschiedene Wege, auf denen dieselbe leicht gelingt; der eine entspricht völlig dem bei der Tolylverb. eingeschlagenen (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3914; C. **1907**. II. 1523), der zweite, für die Darst. größerer Mengen weniger bequeme Weg, ist folgender:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \xrightarrow{(CH_2)_5Br_2} C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)_5 \cdot (CH_3) \cdot N \cdot C_6H_5 \xrightarrow{BrCN} C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5 \xrightarrow{\text{verseift}} C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

N-Cyan-N-diphenylpentamethylendiamin, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, B. durch Umsetzen von Phenylpiperidin mit Bromcyan und Kondensation des entstandenen ε-Bromamylcyananilins mit Anilin auf dem Wasserbade; in A. und Ä. warm ll., k. wl., daraus farblose, glänzende Kryställchen, F. 67°; bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in W. swl. Salze, Chlorhydrat, F. 101°. — *N-Dicyan-N-diphenylpentamethylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_6H_5$. B. durch Einw. von BrCN auf Dimethyldiphenylcadaverin (vergl. S. 705) auf dem Wasserbade; aus verd. A. (in k. all.) weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 76°. — Beim Verseifen der Dicyan- oder Monocyanverbb. durch Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 resultiert das *symm. Diphenylcadaverin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Ä. + Lg. schneeweiß, F. 45°, in organ. Lösungsmitteln, außer in Lg., ll., $Kp._{10}$ 260—265° fast ohne Zers., weshalb man zu seiner Reindarst. die Monocyanverb. nicht vorher zu isolieren braucht. Chlorhydrat, $(C_6H_5 \cdot NH)_2(CH_2)_5$, 2 HCl, ll. in W., swl. in k. A., F. 193—194°. Mit BrCN entsteht, am besten bei Ggw. von etwas Ä., die oben beschriebene Dicyanverb., mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN das Dibenzoylderivat, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)]_2 \cdot (CH_2)_5$, aus verd. A., harte, glänzende Krystalle, F. 124°. Die Dinitrosoverb., $[C_6H_5 \cdot N(NO)]_2 \cdot (CH_2)_5$, ist ll. in Ä., wl. in Lg., schm. rein bei 60°; über ihr Verhalten bei der Reduktion soll in einer der sich an die folgende Abhandlung anschließenden Arbeiten über Dihydrazine berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2165 bis 2168. 27/6. [20/5.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydrazine.* I. Mitteilung. *Über Diphenylmethandimethyldihydrazin, ein Reagens zur Charakterisierung der Aldehyde.* Disekundäre Basen, deren Iminogruppen wie beim symm. Ditolylcadaverin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3924; C. **1907**. II. 1525) genügend weit voneinander entfernt sind, lassen sich über die Nitrosokörper hinweg in tertiäre Dihydrazine von der allgemeinen

Digitized by Google

Formel $NH_2 \cdot N(R_1)—R—N(R_1) \cdot NH_2$ verwandeln, von denen bisher nur das Äthylendiphenyldihydrazin (vgl. MICHAELIS u. BURCHARD, LIEBIGS Ann. **254**. 115; C. **89**. II. 1046) bekannt war. Das in vorliegender Arbeit beschriebene, leicht zugängliche Dihydrazin schließt sich in seinem Verhalten gegen salpetrige S., Benzoylchlorid, Phenylsenföl, gegen Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd usw., dem asymm. Methylphenylhydrazin eng an, unterscheidet sich aber von ihm nicht unerheblich in seinem Verhalten gegen Carbonylverbb. Aldehyde nämlich reagieren damit mit größter Leichtigkeit und momentan, während Ketone der Fettreihe nur sehr träge mit der Base reagieren, aromatische Ketone auch noch so langsam, daß eine Verwechslung mit den aromat. Aldehyden ausgeschlossen ist. Man wird also mit Hilfe des Diphenylmethandimethyldihydrazins nicht nur Aldehyde bequem charakterisieren können, sondern, falls auch bei komplisierter gebauten Ketonen ausnahmslos dieselbe Trägheit dem Hydrazin gegenüber zutage treten sollte, leicht eine Orientierung darüber erlangen können, ob eine O-haltige Verb. der Keton- oder Aldehydreihe angehört. Eine Ausnahme hat Vf. bei den α-Ketoncarbonsäuren, die in manchen Seiten ihres Verhaltens bereits einen partiellen Aldehydcharakter aufweisen, festgestellt, die, analog den Aldehyden, mit dem Dihydrazin gut krystallisierende Kondensationsprodd. momentan geben, im Gegensatz zu Ketonsäuren mit weiter von der COOH-Gruppe entferntem Carbonyl. Bemerkenswert sind die Anwendungen, die das neue Reagens in der Zuckergruppe zu machen gestattet, über die genauer später berichtet werden soll.

Diphenylmethandimethyldihydrazin, $[NH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_2$. B. bei der Reduktion der Dinitrosoverb. des p-Dimethyldiaminodiphenylmethans (vgl. v. BRAUN u. KAYSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2670; C. **1904**. II. 443) mit Zn-Staub und Essigsäure in W. + A., wobei die Temp. 20° nicht übersteigen soll. Die zugrunde liegende sekundäre Base wird zweckmäßig nach dem auf S. 703 beschriebenen Verf. dargestellt. Das Hydrazin wird am besten isoliert, indem man die filtrierte essigsaure Lsg. bis nahe zum Kp. erwärmt und vorgewärmte NaOH zusetzt; dabei schm. das abgeschiedene Hydrazin zu einem Öl und erstarrt an der Oberfläche der Fl. zu einer Krystallkruste, von der man die alkal. Fl. abgießen kann; aus der 5-fachen Menge w. A. umkrystallisiert, schneeweiße Krystallmasse, F. 102°, wl. in k., sll. in h. A., wl. in Ä., unl. in Lg., l. in verd. SS.; Chlorhydrat: in h. A. wl., F. 190° unter Aufschäumen; Sulfat: wl. in W. An der Luft oxydiert sich die Verb. sehr leicht unter Rot-, resp. Braunfärbung; auch in verschlossenen Gefäßen findet nach längerer Zeit Zers. statt; zur Reinigung löst man dann in verd. S., äthert aus und fällt mit Alkali. — Seine Derivate, die denen des Methylphenylhydrazins analog gebildet werden, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. — *Semicarbazid*, $[NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, fällt mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lsg. als weißer, feinpulveriger Nd., F. 232° (langsam angewärmt), unl. in organ. Lösungsmitteln. — *Phenylthiosemicarbazid*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2 CH_2$, weißes Pulver, unl. auch in w. A., l. in Chlf., aus Chlf.-A., F. 211°. — *Benzoylverbindung*, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$. B. nach SCHOTTEN-BAUMANN, schwach bläulich, in k. A. nicht ll. Krystallmasse, erweicht bei 176°, schmilzt bei 181°. — Ein einheitliches Oxydationsprod. konnte bisher nicht gefaßt werden. Mit Quecksilberoxyd in Chlf.-Lsg. resultiert eine in Chlf. l., in A. unl. Verb., die aus Chlf. + A. bei ca. 100° erweicht, bei 125° erst ganz zers. ist und scheinbar kein einheitlicher Körper ist; da er aber in SS. unter Entw. von N u. Auftreten einer Rotfärbung l. ist, liegt in ihm doch wahrscheinlich zum Teil wenigstens ein Körper mit dem Tetrazonkomplex vor. — Die Färbung bei der Zers. aromatisch-substituierter Tetrazone durch SS. führt Vf. auf die primäre B. von aromatischen Hydroxylaminderivaten zurück. — Durch andere Oxydationsmittel findet eine tiefgehende Veränderung des Hydrazins statt; gegen FEHLINGsche Lsg. verhält es sich wie Methyl-

Digitized by Google

phenylhydrazin, mit salpetriger S. wird glatt Dinitrosodimethyldiaminodiphenylmethan gebildet.

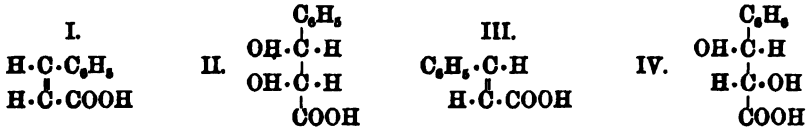
Diphenylmethandimethyldihydrazin u. Aldehyde. Mit *Formaldehyd*, selbst in großer Verdünnung, reagiert es in essigsaurer Lsg. unter B. des Dihydrazons, $[CH_2 : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, das, wie auch die im folgenden beschriebenen Dihydrazone der Fettreihe, ll. in h., wl. in k. A. ist: aus A. + wenig W. weiße Blättchen, F. 137°, die etwas vorher schon erweichen. Ähnlich ist das Dihydrazon des *Acetaldehyds*, $[CH_3 \cdot CH : N \cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$, F. 114°. Noch schwerer l. in A. ist das Hydrazon des *Butyraldehyds*, $[C_3H_7 \cdot CH : N \cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$, F. 71°, und das des *Önanthols*, $[C_6H_{13} \cdot CH : N \cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$, F. 57°. Diese Hydrazone bilden sich auch, wenn die Komponenten ohne Lösungsmittel zusammengebracht werden. Dihydrazon des *Citrals*, $[C_9H_{15} \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, B. in essigsaurer Lsg., F. 107—108°. — Die mit Benzaldehyd etc. entstehenden Hydrazone stellen feine, pulverige, amorphe Ndd. dar, die alle in A., zum Teil in Chlf. unl., in Pyridin l. sind u. durch Pyridin-A. gereinigt werden können. Das Dihydrazon des *Benzaldehyds*, $[C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, ist grau, erweicht bei 214°, schm. bei 220°, des *Cuminols* schm. bei 169°, des *Anisaldehyds* bei 195°. — Das Dihydrazon des *p-Dimethylaminobenzaldehyds*, $[(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, ist ll. in Mineralsäuren u. in Chlf., aus Chlf. + A., F. 209°; das des *Salicylaldehyds*, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, ist weiß, in Alkali l. mit gelber Farbe, F. 200°, sintert vorher etwas zusammen; saugt man Luft durch die Lsg. des Hydrazons in alkoh.-wss. Alkali, so findet nicht eine Oxydation zum Benzilosazonderivat statt (vgl. Biltz, Liebigs Ann. **305**. 167; C. **99**. I. 979); auch das mit as.-Methylphenylhydrazin dargestellte Hydrazon läßt sich nicht zum Osazon oxydieren, so daß die Erscheinung wohl an die Ggw. des Komplexes $\cdot CH : N \cdot NH \cdot$ geknüpft ist. — Das Dihydrazon der *Opiansäure*, $[CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, fällt auf Zusatz der essigsauren Hydrazinlsg. zu ihrer Lsg. in h. W.; nicht merklich l. in A. u. Chlf., l. aber in einem Gemisch beider, aus diesem + Lg., undeutlich krystallinische, grünlich gefärbte Flocken, F. 220°; l. in Soda; die alkal. Lsgg. dieser S. verhalten sich wie Seifenlsgg. — Das Dihydrazon des *Zimtaldehyds*, $[C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, voluminöse Krystallmasse, ist sll. in w. Chlf., nicht in A., F. 203°, das des *Furfurols*, $[C_4H_3O \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, bildet eine aus verfilzten, bräunlichgelben Krystallnadeln bestehende M., F. 201°.

Diphenylmethandimethyldihydrazin und Ketone etc. *Acetophenon* in wss.-alkoh. Lsg. reagiert mit der essigsauren Lsg. des Hydrazins erst nach einigen Stunden unter B. des Kondensationsprod. $[(C_6H_5)(CH_3)C : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, das tiefgelb gefärbt und in h. A. nicht wl. ist, F. 105°, *Benzophenon* scheidet erst nach mehreren Wochen das, wohl mit Zersetzungsprodd. des Hydrazins selbst verunreinigte, Dihydrazon, $[(C_6H_5)_2C : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$, aus; aus Chlf. + A. tiefgelbe, blättrige Krystallmasse, sintert von 120° an etwas zusammen, F. 152°. — *Glyoxal* liefert momentan einen in allen Lösungsmitteln noch viel schwerer als die bisher beschriebenen Hydrazone l. Nd., der nur in h. Pyridin swl. ist, sich bei 280—282° zers. und sich schon durch seine gelbe Farbe als Osazon, $C_{17}H_{14}N_4$, zu erkennen gibt; ob man es hier mit einem Ring, $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N{=}CH\\ C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N{=}CH\end{matrix}$, oder einem größeren Komplex zu tun hat, ist nicht zu entscheiden. — *Methylglyoxal* reagiert langsamer und liefert einen schwach grau gefärbten Nd., fast unl. in A. und Chlf.; die Verb. $[CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$ schm. bei 185°. — Soweit α-Ketonsäuren unter Verlust von CO_2 in Aldehyde übergehen können, reagieren sie mit dem Dihydrazin wie diese. *Brenztraubensäure* scheidet momentan die Verb. $[CH_3 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$ ab, wl. in Ä., ll. in Chlf., bildet aus beiden

Digitized by Google

gelbe Krystallkrusten, F. 100° unter Aufschäumen; sie ist äußerst empfindlich gegen A. Ähnlich verhält sich die Phenylbrenztraubensäure, während die *Phthalonsäure* nur langsam das Dihydrazon, $[CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(CH_3)C_6H_4]_2CH_2$, bildet; gelber Nd., wl. in Ä., ll. in Aceton, ll. in w. A., wobei es sich etwas zers., es erweicht bei 60°, schm. bei 78° u. zers. sich bei 90° unter Entw. von CO_2. Das *Methylphenylhydrazon der Phthalonsäure*, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, scheidet sich auch ziemlich langsam aus, ll. in Aceton u. A., aus einem dieser + W. gelber, flockiger Nd., F. 140° unter Aufschäumen. — Dioxyweinsäure ist noch weniger zu einer Rk. mit dem Dihydrazin befähigt, während es mit Methylphenylhydrazin sofort eine dicke, rotgelbe Fällung des Methylphenylhydrazons liefert. Lävulinsäure und α-Thujaketonsäure (mit δ-ständigem Carbonyl) zeigen erst nach einiger Zeit mit dem Dihydrazin eine Trübung, während Methylphenylhydrazin mit Lävulinsäure momentan ein schwach gelb gefärbtes, öliges Hydrazon liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2169—81. 27/6. [29/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

C. M. Riiber, *Die Oxydation der Allozimtsäure*. Gewöhnliche Zimtsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO_4$ die bei 141° schm. Phenylglycerinsäure. Dagegen hat sich die Angabe von A. MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3665; C. **1901**. II. 1307), daß aus Allozimtsäure unter ähnlichen Bedingungen die bei 121° schm., isomere Phenylglycerinsäure entstehe, nicht bestätigen lassen. Vf. erhielt bei Wiederholung des MICHAELschen Vers. fast nur Benzoesäure (F. 122°) u. Oxalsäure; Phenylglycerinsäure war in faßbarer Menge nicht zu gewinnen. Aus Allozimtsäuremethylester hingegen gelang die Darst. des bei 121° schm. Isomeren. — Durch Anlagern von unterchloriger Säure an gewöhnliche Zimtsäure und weitere Behandlung mit NaOH erhielt Vf. (ebenso wie LIPP) wesentlich Säure vom F. 141°, und nur kleine Mengen des bei 121° schm. Isomeren, wogegen PLÖCHL u. MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1604. 1608) nach derselben Methode fast nur die bei 121° schm. Modifikation bekamen. — Unter der wohlbegründeten Annahme, daß der *Allozimtsäure* die maleinartige Formel I. zukommt, ist der Phenylglycerinsäure vom F. 121° Formel II. zuzuschreiben. Dementsprechend muß man der *gewöhnlichen Zimtsäure* Formel III. und der aus ihr erhaltenen *Phenylglycerinsäure* vom F. 141° (IV.) zuerteilen. Obgleich die Säure vom F. 141° sich nicht, wie die bei 121° schm.,



hat optisch spalten lassen, ist doch die Möglichkeit vorhanden, daß sie racemisch ist. Aus diesem Grunde kann man die Formulierungen von PLÖCHL und MAYER nicht als bewiesen betrachten.

Zur Darst. des *Allozimtsäuremethylesters* löst man Allozimtsäure in verd. NaOH, neutralisiert mit HNO_3, fällt mit $AgNO_3$ und erhitzt das so erhaltene, trockene Ag-Sals mit CH_3J und Ä. im Rohr 1 Stde. auf 100°; farbloses, stark lichtbrechendes, ziemlich dickflüssiges Öl; Kp.$_{0,1}$ 49°. — Löst man den Ester in absol. A., setzt wss. K_2CO_3-Lsg. u. dann, bei —17 bis —15°, wss. $KMnO_4$-Lsg. hinzu, so läßt sich neben Benzoesäure u. Oxalsäure *Phenylglycerinsäure* vom F. 121° (II.) isolieren (0,39 g aus 1,6 g Ester). Zur Reinigung löst man in Methylal, fügt Bzl. zu u. destilliert dann das Methylal ab; alsbald fällt die Säure in seidenglänzenden Nadelbündeln; auch aus absol. Ä. läßt sich die Substanz umkrystallieren; der F. 121° bleibt unverändert. Die Säure ist identisch mit der aus Phenylchlormilchsäure dargestellten; sie gibt, wie diese, eine bei 157° schm. Phenylbrommilchsäure, wenn man sie in rauchender HBr

Digitized by Google

3 Tage stehen läßt u. dann aus Chlf. umkrystallisiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2411—16. 11/7. [24/6.] Christiania. Univ.-Lab.) JOST.

Marcel Guerbet, *Direkte Umwandlung des Borneols in Camphol- und Isocampholsäure.* Erhitzt man Borneol mit frisch geschmolzenem KOH im Rohr auf 250—280°, so zerfällt es gemäß der Gleichung: $C_{10}H_{18}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K + H_2$ in Camphol- und Isocampholsäure, die in der früher angegebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 119. 278; C. 94. II. 474) getrennt werden. Man erhitzt zweckmäßig 3 g Borneol mit 5 g KOH 24 Stdn. auf 250—275°; während des Erhitzens springen die Röhren nicht, dagegen in den meisten Fällen während des Erkaltens. 36 g Borneol lieferten 26,5 g rohe Campholsäure und 1,10 g Isocampholsäure neben 3,30 g unverändertem Borneol und öligen Nebenprodd. $[\alpha]_D$ der Campholsäure = +46,6°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 70—72. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

Julius Schmidlin, *Farbloses und farbiges Triphenylmethyl.* Bereitet man Triphenylmethyl mittels Zink, bezw. Hg (GOMBERG) oder aus der Mg-Verb. oder nach einer neuen Methode aus Phenylmagnesiumjodid u. Triphenylchlormethan, so zeigt die Lsg. in Bzl., Chlf. und anderen Solvensien die Eigenschaft, daß beim Schütteln die gelbe Farbe momentan verschwindet, indem das gelbe Triphenylmethyl in farbloses Peroxyd umgewandelt wird. Die ruhende Fl. färbt sich aber dann von neuem gelb, und man kann die Entfärbung durch Schütteln mit Luft, sowie die nachfolgende Wiederfärbung mehrfach eintreten lassen; schließlich bleibt die durch Schütteln an der Luft entfärbte Lsg. auch im Ruhezustande dauernd farblos. Diese Tatsachen lassen sich nur erklären, wenn man, im Gegensatz zu den bisher geltenden Anschauungen, in den gelben Lsgg. von reinem Triphenylmethyl nebeneinander zwei chemische Individuen annimmt, ein farbloses und ein farbiges. Beide sind ineinander umwandelbar; sie stehen nicht nur in Lsg., sondern auch in der festen Substanz miteinander in einem bestimmten Gleichgewicht, das von Lösungsmittel und Temperatur abhängig ist.

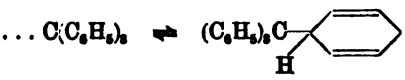
Diese beiden Anteile lassen sich quantitativ annähernd genau bestimmen. Man kann aus einer gelben, äth. Lsg. von Triphenylmethyl den gelben Körper durch Schütteln mit Luft momentan als in Ä. unl. Peroxyd fällen und dann abfiltrieren. Die aus dem sich wieder gelb färbenden Filtrat ausfallenden Peroxydmengen entsprechen dann dem in der ursprünglichen Lsg. vorhandenen farblosen Anteil. Es zeigt sich, daß die farblose Form etwa das Zehnfache der farbigen beträgt; letztere dürfte demnach eine ganz intensive Färbung besitzen u. sich von einem richtigen Farbstoff kaum unterscheiden. — Das farblose Triphenylmethyl ist schwerer l. als das farbige, denn aus den gelben Lsgg. scheidet sich das Triphenylmethyl stets in vollkommen farblosen Krystallen aus u. behält den farblosen Zustand in Berührung mit der gesättigten Lsg. dauernd bei. Isoliert man die Krystalle, so wandelt sich ein geringer Bruchteil in die farbige Form um, u. es bildet sich ein Gleichgewicht in einer festen Lsg. Da die gelbe Form leichter l. ist, so kann man die gelb gefärbten Krystalle durch Waschen mit Ä. oder wenig Bzl. wieder entfärben.

Die Entfärbung und Wiederfärbung der Lsgg. ist nur möglich infolge des ungleichartigen Verhaltens der beiden Triphenylmethyle gegen O_2. Besonders deutlich zeigt sich dies beim Einleiten von reinem O_2 in die gelbe Lsg.; die ersten Gasblasen bewirken Entfärbung; das Filtrat färbt sich aber noch gelb, selbst wenn für kurze Zeit ein starker O_2-Strom eingeleitet wurde. — Auch Jod wird von der gelben Form momentan absorbiert. — Das Gleichgewicht beider Formen ist stark durch die Temperatur beeinflußt; beim Erwärmen verschiebt es sich zugunsten der farbigen, beim Abkühlen zugunsten der farblosen Form. Eine bei 15° orangegelbe Lsg. erscheint bei —63° vollkommen farblos; daß hier keine bloße Hemmung der

Digitized by Google

Lichtabsorption durch die Kälte vorliegt, zeigt der Vergleich des Triphenylmethyls mit dem ihm nahestehenden Triphenyljodmethan; diese aus der gelben Lsg. stets gelb auskrystallisierende Substanz verändert nämlich beim Abkühlen auf —63° seine gelbe Farbe nicht merklich. — In eine farblose Lsg. von Triphenylmethyl kann man bei —63° (schm. Chlf.) 3—4 Min. lang einen rapiden O_2-Strom einleiten, und doch tritt die Farbe in einer k. filtrierten Lsg. beim Erwärmen wieder auf. Jod wirkt ebenfalls auf eine abgekühlte Triphenylmethyllsg. nicht ein.

Für den Nachweis der Sonderexistenz eines farblosen und eines farbigen Triphenylmethyls, für die Best. des Mengenverhältnisses von farbiger und farbloser Form in äth. Lsg. und für die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der farblosen Form durch Temperaturerniedrigung macht Vf. genaue Angaben bezüglich der Ausführung (Vorlesungsverss.). — Durch den Nachweis der Sonderexistenz zweier verschiedener Triphenylmethyle werden Anschauungen befestigt, die von GOMBERG angedeutet, von TSCHITSCHIBABIN in bestimmter Form geäußert wurden. Unter Zugrundelegung der chinoiden Formel von JACOBSON für die gefärbte Form, läßt sich der Übergang folgendermaßen darstellen:



Bewiesen worden wäre diese Formulierung durch Ableitung der beiden Triphenylmethyle von den isomeren Mg-Verbb.; die α-Verb. liefert die gefärbte Form, das Entstehen der farblosen aus der β-Verb. hat sich aber nicht nachweisen lassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2471—79. 11/7. [30/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.) JOST.

R. Ciusa und **A. Terni**, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CHCH:CHCOR.* (Forts. von CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. II. 455; C. **1906**. II. 1842. In dieser Arbeit ist die Formel des *Cinnamalacetophenonhydroxylaminoxims* [S. 457] fälschlich zu $C_{17}H_{13}O_2N_2$ statt zu $C_{17}H_{15}O_2N_2$ angegeben worden.) Bei der Rk. zwischen Cinnamalacetophenon und Hydroxylamin entstehen außer dem bereits (l. c.) beschriebenen Hydroxylaminoxim und Oxim, die zweckmäßig als α-Verbb. zu bezeichnen sind, noch in geringen Mengen ein *β-Hydroxylaminoxim*, F. 196°, und ein *β-Oxim*, F. 139—140°, sowie neben viel Harz ein *Körper*, F. 124°, unl. in Alkali. Nach pharmakologischen Verss. von R. LUZZATTO kann das *Cinnamalacetophenon* auch in großen Gaben ohne Nachteil vertragen werden; im Harn finden sich große Mengen sogenannter Harzsäuren. Das α-Cinnamalacetophenonoxim ist etwas giftiger, doch können noch 4—5 g pro Tag vertragen werden; im Harn finden sich neben Harzsäuren größere Mengen Urorosein, was physiologisch sehr interessant, da andere Oxime eine Uroroseinurie nicht hervorbringen.

Sehr giftig ist das α-Cinnamalacetophenonhydroxylaminoxim, offenbar infolge der Ggw. der freien —NHOH-Gruppe, entsprechend dem Phenylhydroxylamin und dem Hydroxylamin selbst.

Experimenteller Teil. Behufs Darst. der Nebenprodd. bei der Rk. zwischen Hydroxylamin und Cinnamalacetophenon wurden 100 g des letzteren in alkoh. Lsg. mit 50 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 120 g Natriumacetat in A. 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Filtrate wurde das *α-Hydroxylaminoxim*, F. 161°, aus den Mutterlaugen zunächst das *α-Oxim*, F. 135°, abgeschieden. Beim weiteren Stehen der Mutterlaugen wurden erhalten: a) *β-Cinnamalacetophenonoxim*, $C_{17}H_{14}$: NOH, weiße Nädelchen (aus A.), F. 139—140°, l. in Alkali in Ggw. von wenig A. mit Gelbfärbung. *Benzoylprod.*, $C_{17}H_{14}$: $NOCOC_6H_5$, nach BAUMANN-SCHOTTEN,

Digitized by Google

weiße Nädelchen, F. 137° (*Benzoylprod.* des entsprechenden α-Oxims, $C_{17}H_{14}$: $NOCOC_6H_5$, weiße Nädelchen [aus A.], F. 125°); b) durch Behandlung der harzartigen, bräunlichen Fl. mit 10%ig. KOH eine M., weiße Schuppen (aus A.), F. 124°, ferner durch Fällen der alkal. Lsg. mit CO_2 das *β-Cinnamalacetophenonhydroxylaminoxim*, $C_{17}H_{14}$: $NOHNH_2OH$, weiße, kleine Schuppen (aus A.), F. 196°, wl. in A., l. in KOH und in SS. bei Ggw. von A., reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. — Aus dem Harn von Kaninchen, denen das *α-Oxim* gegeben war, wurde das *Urorosein* mit Tierkohle und daraus durch h. A. oder Ä. extrahiert. Die alkoh., stark rubinrote Lsg. zeigte im Spektroskop den charakteristischen Streifen des Uroroseins. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 724—28. 6/6. Bologna. Allgem.-chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Johannes Scheiber, *Über das N-α-Naphthylhydroxylamin.* (Zweite Abhandlung.) (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3055; C. 1904. II. 992.) *N-α-Naphthylhydroxylamin* reagiert im allgemeinen wie die anderen N-Arylhydroxylamine, obwohl es 1 Mol. H_2O enthält. Mit Aldehyden bilden die β-substituierten Hydroxylamine die *Alkylderivate der Isaldoxime* (*Oxim-N-Äther*). Mit Phenyliso-

$$RCHO + R'NHOH = R\cdot\underbrace{CH-NR'}_{O} + H_2O$$

cyanat reagieren die N-Arylhydroxylamine unter Anlagerung und B. von N-Alkyloxyharnstoffen: $C_6H_5NCO + RNH(OH) = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(OH)R$.

N-α-Naphthylbenzaldoxim, $C_{17}H_{13}ON$ (I.). Aus molekularen Mengen Naphthylhydroxylamin und Benzaldehyd durch Erwärmen. Gelbliche Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 106,5°. Zers. sich allmählich am Licht; ll. in Bzl., zwl. in Ä. u. A., swl. in Lg. — *N-α-Naphthylanisaldoxim*, $C_{18}H_{15}O_2N$ (II.). Aus Anisaldehyd und Naphthylhydroxylamin. Gelbliche Krystalle aus Chlf. + Ä. F. 159°; zwl. in Bzl., A., Ä., unl. in Lg. — *N-α-Naphthylsalicylaldoxim*, $C_{17}H_{13}NO_3$ (III.). Gelbliche Krystallflocken aus Methylalkohol. F. 153°. — *Phenyl-α-naphthyloxyharnstoff*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ (IV.). Aus Naphthylhydroxylamin und Phenylisocyanat in w. A. Weiße Krystalle aus verd. A. F. 126°. Die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt.

I. $C_6H_5\cdot\underbrace{CH-N}_{O}C_{10}H_7$ (α)

II. $CH_3OC_6H_4\cdot\underbrace{CH-N}_{O}C_{10}H_7$ (α)

III. $HOC_6H_4\cdot\underbrace{CH-N}_{O}C_{10}H_7$ (α)

IV. $CO\langle{}^{N\langle OH}_{NHC_6H_5}{}^{C_{10}H_7}$

V. $NO_2C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_7N)\rangle O$

VI. $CO\langle{}^{N\langle OH}_{NHC_6H_4\cdot CH_3}{}^{C_{10}H_7}$

VII. $CS\langle{}^{N\langle OH}_{NHC_6H_5}{}^{C_{10}H_7}$

In einer Nachschrift teilt **E. Beckmann** noch folgende analoge, von **W. Wortmann** ausgeführte Verss. mit. *N-α-Naphthyl-m-nitrobenzaldoxim* (V.). Aus Naphthylhydroxylamin und m-Nitrobenzaldehyd in der Wärme. F. 147°. — *α-Naphthyl-p-tolyloxyharnstoff* (VI.). Aus Naphthylhydroxylamin u. p-Tolylisocyanat in Bzl. Krystalle aus A. F. 147°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. blau. — *α-Naphthylphenyloxysulfoharnstoff* (VII.). Aus Naphthylhydroxylamin u. Phenylsenföl in Bzl. Warzenförmige Krystalle. F. 119°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwarz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 74—80. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. BECKMANN.) POSNER.

Johannes Scheiber und Paul Brandt, *Zur Kenntnis der N-α-Naphthylaldoxime.*

Digitized by Google

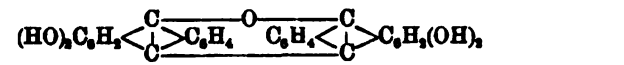
(Dritte Abhandlung.) Die Vff. untersuchen das Verhalten der *N-α-Naphthylaldoxime* (s. vorstehendes Ref.) gegen verschiedene Reagenzien. Dieselben werden von Mineralsäuren und Alkalien gespalten und liefern neben dem betreffenden Aldehyd Umwandlungsprodukte des Naphthylhydroxylamins, namentlich Azoxynaphthalin. Eine Addition von Phenylisocyanat ließ sich bisher nicht erreichen. Mit Benzoylchlorid und Acetylchorid entstanden, wie erwartet *Säurenaphthamide:* $R\cdot\underbrace{CH—NR'}_{O} \longrightarrow R\cdot CO\cdot NHR'$. Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Naphthylbenzaldoxim entstand *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol.* Außer der Säureamidumlagerung muß also eine Oxydation des β-Wasserstoffatoms im Naphthalinring vor sich gegangen sein; außerdem war die B. einer Dibenzoylverb. zu erwarten gewesen. Auch aus Naphthylanisaldoxim entstand wider Erwarten dieselbe Verb. Es wurde erwiesen, daß das Benzoesäureanhydrid die Naphthylaldoxime zunächst in Aldehyd u. Naphthylhydroxylamin spaltet, u. daß letzteres in normaler Weise in ein Aminophenol übergeht. Analog wirkt Essigsäureanhydrid.

Experimenteller Teil. *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol* entsteht aus Naphthylbenzaldoxim oder Naphthylanisaldoxim oder Naphthylhydroxylamin mit Benzoesäureanhydrid bei 110—115°. Weiße Blättchen aus Methylalkohol. F. 248—249°. Erhitzt man *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol* mit Benzoesäureanhydrid auf 200°, so entsteht *N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-aminonaphthol* (F. 191°) u. ein Gemisch von *N-Benzoyl-* mit unverändertem *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol.* Aus Essigsäureanhydrid und Naphthylanisaldoxim entsteht beim Erwärmen *N-Acetyl-1,2-aminonaphthol.* Hellgelbe Blättchen aus verd. Methylalkohol. F. 233,5°. Wird auch aus 1,2-Aminonaphthol und Essigsäureanhydrid erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78.** 80—92. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. Beckmann.) Posner.

Johannes Scheiber und **Paul Brandt**, *Über einige Derivate des 1,2-Aminonaphthols.* Im Anschluß an die vorstehende Unters. wurden noch folgende Verbb. dargestellt. *N-Benzoyl-1,2-aminonaphthol.* Aus 1,2-Aminonaphthol und Benzoesäureanhydrid und Natriumacetat in Eg. beim Kochen. F. 248°. — *Dianisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{26}H_{21}O_5N$. Krystalle aus Methylalkohol. F. 215°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. — *N-Anisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{18}H_{15}O_3N$. Aus der Dianisoylverb. mit alkoh. Natrium. Blättchen. F. 241—243°. — *N-Benzoyl-O-anisoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{25}H_{13}O_4N$. Aus der N-Benzoylverb. u. Anissäurechlorid und NaOH. F. 181°. — *N-Anisoyl-O-benzoyl-1,2-aminonaphthol*, $C_{25}H_{19}O_4N$. Aus N-Anisoylaminonaphthol durch Benzoylierung. F. 189°; l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ä. und PAe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78.** 92—95. 4/7. Leipzig. Lab. für angewandte Chemie von E. Beckmann.) Posner.

Hans von Liebig, *Neue Synthese von Anthracenabkömmlingen.* Schmilzt man die drei *Dioxybenzole* bei 200—300° mit *Mandelsäure* zusammen, so entstehen mit *Resorcin* nur die Dioxydiphenylmethancarbonsäure, mit *Brenzcatechin* und *Hydrochinon* aber außerdem noch Farbstoffe, welche *Mesoäther des Dianthranols:*

$$(HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}C\\|\\C\end{matrix}>C_6H_4\quad C_6H_4<\begin{matrix}C\\|\\C\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$$



sind. Sie sind unl. in Sodalsg.

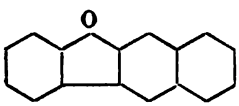
2,3,2',3'-Tetroxydianthranolmesoäther, $C_{28}H_{16}O_5$. Aus Brenzcatechin u. Mandelsäure. Bronzefarbene, vier- und mehreckige Blättchen aus Bzl. F. 264°. Rot l. in Bzl. und A., blau l. in Alkali. — *1,4,1',4'-Tetraoxydianthranolmesoäther*, $C_{28}H_{16}O_5$. Violettrote Nadeln aus Bzl. F. 298°; rot l. in Bzl. und A. Violett l. in Alkali. —

Digitized by Google

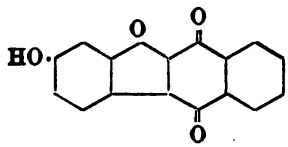
2,5-Dioxydiphenylmethancarbonsäurelacton, $C_{14}H_{10}O_3$. Aus Hydrochinon u. Mandelsäure. F. 157°. H_2SO_4 färbt erst gelb, dann braun. — *2,4-Dioxydiphenylmethancarbonsäurelacton*. Aus Resorcin u. Mandelsäure. F. 183°. H_2SO_4 färbt erst rosa, dann rot und lila, schließlich wieder rot. — *2-Oxy-4-methyldiphenylmethancarbonsäurelacton*. Aus Mandelsäure und m-Kresol. F. 124°; l. in H_2SO_4 mit lila Farbe, dann bräunlich. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 95—96. 4/7. Gießen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

St. v. Kostanecki und **V. Lampe**, *Brasan aus Naphthalin*. KOSTANECKI u. LLOYD haben, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2193; C. **1903**. II. 379, ein Umwandlungsprod. der Muttersubstanz des Brasilins, das *Brasan* beschrieben und ihm auf Grund der Brasilinformel von FEUERSTEIN u. KOSTANECKI die Konstitution I. des β,β-Phenylennaphthylenoxyds zuerteilt. Diese, inswischen mehrfach als richtig erkannte Formulierung haben Vff. nunmehr auf synthetischem Wege bewiesen, indem es ihnen gelang, das von LIEBERMANN durch Einw. von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon auf Resorcin in Ggw. von Natriumäthylat gewonnene *Anhydro-α-naphthochinonresorcin* (*3-Oxybrasanchinon*) (II.) zum Brasan abzubauen. Das 3-Oxybrasan-

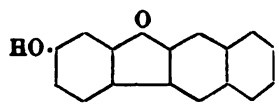
I.



II.



III.



chinon läßt sich, wie die Oxyanthrachinone, sublimieren; orangegelbe, zu Flocken vereinigte, breite Nadeln; F. 320°; l. in konz. H_2SO_4 mit bläulichgrüner Farbe. — Durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali geht es leicht in das *3-Methoxybrasanchinon*, $C_{17}H_{10}O_4$, über; goldglänzende Blättchen aus Pyridin; F. 290°; bei vorsichtigem Erhitzen unzers. destillierbar; verhält sich gegen H_2SO_4 wie die nichtmethylierte Verb. — Durch Kochen mit HJ erhält man aus dem 3-Methoxybrasanchinon das *3-Oxybrasan*, $C_{16}H_{10}O_3$ (III.); fast weiße, kleine, dicke, zusammengruppierte Kryställchen aus verd. A.; F. 255°; swl. in NaOH. Die Lsg. ist farblos und fluoresciert blau, desgleichen zeigt die verd. alkoh. Lsg. bläuliche Fluorescenz; durch $FeCl_3$ wird die Lsg. in A. grün. — *3-Acetoxybrasan*, $C_{18}H_{12}O_3$, weiße Nadeln aus siemlich viel A.; F. 196—197°; die alkoh. Lsg. fluoresciert schwach bläulich. — Durch energisches Behandeln mit Dimethylsulfat u. Alkali liefert das Oxybrasan *3-Methoxybrasan*, $C_{17}H_{12}O_3$; weiße Blättchen aus viel A.; F. 205—206°. Die zunächst rosenrote, grünlich fluorescierende Lsg. in H_2SO_4 wird bald fuchsiarot und durch wenig $FeCl_3$ rotviolett. — Beim Destillieren über Zinkstaub erhält man aus 3-Oxybrasanchinon oder (besser) 3-Oxybrasan das Brasan, $C_{16}H_{10}O$; Blätter aus A.; F. 202°; identisch mit Brasan aus Brasilin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2373 bis 2377. 11/7. [24/6.] Bern. Univ.-Lab.) JOST.

M. Tswett, *Über das Phäophytin und die Chlorophyllane nebst Schlußbemerkungen über Phylloxanthin*. Die Ergebnisse dieser Abhandlung, wonach der dunkelgefärbte Nd., welcher in alkoh. Chlorophyllsgg. nach Zusatz von organischen Säuren oder Spuren HCl entsteht (FILHOLscher Nd., TSCHIRCHs Chlorophyllan, SCHUNCKs Sediment, WILLSTÄTTERs Phäophytin), ein Gemisch der beiden Chlorophylline ist, sind größtenteils schon nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1352; C. **1908**. I. 2179 mitgeteilt. Das *Phyllocyanin* ist kein unverändertes Chlorophyllan, sondern hauptsächlich ein Gemenge von nach WILLSTÄTTERs Fraktionierungsmethode isolierbaren

Digitized by Google

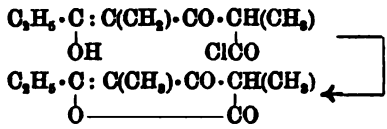
Derivaten desselben. (Biochem. Ztschr. **10**. 404—13. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

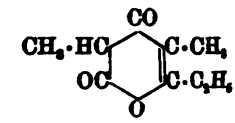
M. Tswett, *Über die Natur des sogenannten „krystallisierbaren Chlorophylls"* (*Metachlorophyllins*). Der Vf. faßt die Ergebnisse der Abhandlung, die schon nach Ber. Dtsch. Bot. Ges. **26a**. 214; C. **1908**. I. 1842 angedeutet waren, dahin zusammen, daß das sogenannte „krystallisierbare Chlorophyll" (WILLSTÄTTER, BENZ, LIEBIGs Ann. **358**. 267; C. **1908**. I. 1277) (α-Metachlorophyllin nach TSWETT, Arb. d. Naturf.-Ges. Kasan **35**. 1901) keine natürliche Komponente des Chlorophylls ist, sondern ein Kunstprod., welches bei der langsamen Extraktion der Blätter vieler Pflanzen unter Einw. noch unbekannter Faktoren des Zellchemismus aus den genuinen Chlorophyllinen entsteht. Momentan hergestellte, also unveränderte Chlorophyllauszüge sind stets frei von genanntem Derivat. In seinem Spektrum vereinigt dasselbe die Absorptionsbänder der Chlorophylline α u. β und ist also als ein Sammelderivat dieser genuinen Farbstoffe zu betrachten. — Wegen der Einzelheiten der Abhandlung, welche in die Kapitel geteilt ist: Geschichtliches, normale und umgekehrte KRAUSsche Rk., unverändertes Chlorophyll gibt immer eine normale KRAUSsche Rk., Entstehungsbedingungen des Metachlorophyllins, ist Metachlorophyllin eine einheitliche Substanz? und Beziehungen des α-Metachlorophyllins („krystallisierbares Chlorophyll") zu den genuinen Chlorophyllinen, sei auf das Original verwiesen. (Biochem. Ztschr. **10**. 414—25. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

M. Tswett, *Das neue System der sogenannten Chlorophyllderivate.* Da im *Blattgrün* kein Reinchlorophyll existiert, sondern darin zwei fluorescierende Chlorophylline vorhanden sind, so ist der Stammbaum der sogen. Chlorophyllderivate ein diphyletischer und nicht, wie man bisher glaubte, ein monophyletischer. Der Vf. skizziert das dem jetzigen Tatsachenbestand entsprechende System in seinen hauptsächlichsten Zügen in einem Schema, das besonders die genetischen Beziehungen hervorhebt. Es sei seinetwegen auf das Original verwiesen. — Am Schlusse sagt der Vf., daß WILLSTÄTTER für das Wort Chlorophyllin kein Prioritätsrecht auf seiner Seite habe. (Biochem. Ztschr. **10**. 426—29. 23/6. [12/5.] Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ. Warschau.) BLOCH.

E. Wedekind und **J. Haeussermann**, *Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion.* I. Studien über Kondensationsprodd. aus Säurehaloiden. 3. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1631; LIEBIGs Ann. **323**. 247; Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte **1904**. II. 81; C. **1906**. II. 25; **1902**. II. 786; **1906**. I. 369.) Bei der *Einw. von Tertiärbasen auf Säurehaloide* entstehen zunächst Ketene (STAUDINGER), die sich dann weiter zu Pyrononen polymerisieren. So liefert bei der Tertiärbasenrk. Propionylchlorid ein Kondensationsprod. von der dreifachen Molgröße des zuerst gebildeten Monomethylketens, $CH_3 \cdot CH : CO$; die Verb. hat den Charakter einer schwachen S. und spaltet beim Erhitzen mit KOH unter Druck Propionsäure ab. Nähere Unterss. führen zu der Annahme, daß ein Pyrononabkömmling ohne sauerstoffhaltige Seitenkette vorliegt. Eine solche Verb. könnte auch durch eine trimolekulare Rk. gebildet werden, indem der zur HCl-Abspaltung erforderliche H nicht derselben Molekel, sondern einer zweiten und dritten entnommen wird. Nach Entnahme von 2 HCl aus 3 Molen Propionylchlorid hätte man das β,δ-Ketonsäurechlorid, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)CO \cdot CH(CH_3)COCl$, das dann unter partieller Enolisierung und HCl-Abspaltung den Pyronring liefert:

Digitized by Google



I. 

Auf Grund des Studiums einer analogen Verb. aus Phenylacetylchlorid teilen Vff. der Substanz die Formel I. zu. Derartige einfache Pyrononhomologe sind bisher nicht bekannt.

Zur Darst. des *α'-Äthyl-β,β'-dimethylpyronons*, $(C_8H_{10}O)_2$ (I.), löst man *Tripropylamin* in Lg., setzt portionsweise *Propionylchlorid* in Lg. unter Schütteln u. Kühlung zu und erhitzt zum Schluß 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die Substanz bildet monokline (FOCK) Krystalle aus wenig sd. W., Bzl. oder Ä.; F. 151°; absolut farblos erhält man den Körper aus Ä. durch PAe.; ll. in A., Ä., Chlf., Eg.; etwas schwerer in Bzl.; l. in h. W.; unl. in Lg. Heißes W. liefert beim Erkalten meßbare, Eg. bei langsamem Verdunsten besonders schön ausgebildete Krystalle. Die Mol.-Gew.-Best. geschah nach der kryoskopischen Methode in Eg., bezw. Phenol. In w. Alkalien löst sich das Äthyldimethylpyronon ziemlich leicht u. fällt beim Ansäuern wieder aus, falls die Lsg. nicht zu verd. ist. Beim Erhitzen mit Alkali unter Druck erhält man neben *Propionsäure* ein Öl, dessen Kp. auf Diäthylketon hinweist. Eine Lsg. von Br in Eg. wird durch eine essigsaure Lsg. des Pyronons sofort entfärbt; $FeCl_3$ erzeugt in der wss. Lsg. schwach violettbraune Färbung, die bald hellgelbbraun wird. Phenylhydrazin und FEHLINGsche Lsg. sind ohne Einw. — Die Umsetzung zwischen Propionylchlorid u. Tripropylamin ist insofern fast quantitativ, als nahezu die berechnete Menge Tripropylaminhydrochlorid (F. 135°) erhalten wird; an festem Kondensationsprod. ist die Ausbeute indessen minimal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2297—2302. 11/7. [12/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

C. Tanret, *Über das Ergosterin und Fungisterin*. Nach neueren Beobachtungen des Vf. ist das Ergosterin des Mutterkorns (Journ. Pharm. et Chim. [5] **19**. 225; C. **89**. I. 421) von einem zweiten, krystallinischen, dem Ergosterin sehr nahe stehenden Körper, dem Fungisterin, begleitet. Eine Trennung dieser beiden Körper wird durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. erreicht. Da das bisher mit Ergosterin bezeichnete Prod. zu etwa $^1/_9$ aus Fungisterin besteht, ist eine Korrektur der früheren Angaben notwendig geworden. — *Reines Ergosterin*, $C_{27}H_{43}O \cdot H_2O$, nicht verwitternde, monokline Blättchen aus h. 95%ig. A. oder ebensolche Nadeln aus wasserhaltigem Ä., die erst bei 105° völlig wasserfrei werden und sodann das Mol. W. aus der Luft rasch wieder aufnehmen, F. 165° (MAQUENNEscher Block), l. in 36 Tln. sd., 526 Tln. k. 95%ig. A., in 50 Tln. Chlf. von 18°, in einigen Tln. h. Chlf. unter teilweiser Entwässerung, in 28 Tln. sd. wasserfreiem Ä., in 50 Tln. wasserfreiem Ä. von 20°, in 50 Tln. sd. wasserhaltigem Ä., in 112 Tln. wasserhaltigem Ä. von 20°, $[\alpha]_D$ = —126° in Chlf., —105° 5′ in Ä. — *Essigester*, $C_{27}H_{41}OCOCH_3$, F. 180,5°, $[\alpha]_D$ = — 91° 8′. — *Ameisensäureester*, $C_{27}H_{41}OCOH$, F. 161,5°, $[\alpha]_D$ = — 97° 9′.

Fungisterin, $C_{28}H_{40}O \cdot H_2O$, nicht verwitternde, monokline, dem Ergosterin ähnliche Krystalle, die über H_2SO_4 ihr Krystallwasser weniger energisch festhalten, als das Ergosterin, F. 144° (MAQUENNEscher Block), $[\alpha]_D$ = —22° 4′ in 2% absol. A. enthaltendem Chlf., —12° 9′ in Ä., l. in 18 Tln. sd. u. 187 Tln. k. 95%ig. A., in 23 Tln. wasserfreiem Ä. von 22°, l. in Chlf. zu einer milchigen Fl., nach Verlust von 90% seines Krystallwassers klar l. in 10 Tln. Chlf. von 20°. Das Fungisterin ist wie das Ergosterin ein einwertiger A. — *Essigester*, $C_{28}H_{39}OCOCH_3$, F. 158,5°, $[\alpha]_D$ = —15° 9′ in Chlf., —10° 8′ in Ä.

Die vom Vf. früher für das Ergosterin angegebenen Farbenrkk. gelten auch für das Fungisterin zur Unterscheidung vom Cholesterin. Zur Unterscheidung des

Digitized by Google

Fungisterins vom Ergosterin dient folgende Rk. Bringt man einige Bruchstücke von Fungisterin mit einigen Tropfen 90%ig. H_2SO_4 zusammen, so färbt sich diese nach einigen Sekunden rubinrot, nach einigen Min. violettrot, während Ergosterin unter den gleichen Bedingungen erst nach einer Minute eine schmutzigrote Färbung liefert. — Das Ergosterin u. Fungisterin oxydieren sich langsam an der Luft, wobei sie sich färben u. einen Geruch annehmen. — Die von GÉRARD aus verschiedenen Familien der Cryptogamen isolierten *Cholesterine* scheinen, soweit ihr $[\alpha]_D$ zwischen −22 u. 126° (wasserfrei −132°) liegt, aus Fungisterin und Ergosterin zu bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 75—77. [6/7.*]) DÜSTERBEHN.

Herm. Hildebrandt, *Zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung aus Eiweiß und Schwefel.* Nach RÖSING (Diss. Rostock 1891) sollen *Antiseptica*, falls sie nicht das Eiweiß fällen, ohne Einw. auf die B. von H_2S aus Eiweiß und S sein. Dagegen vermißte der Vf. beim Tannothymal — einem Kondensationsprod. aus Thymol, Formaldehyd und Tannin, dem eiweißfällende und adstringierende Wrkgg. zukommen — und beim Tannin selbst die Eigenschaft, jenen Vorgang aufzuheben, ebenso wie HEFFTER beim Phenol (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 213; C. **1904**. I. 1014). Aus einer verd. Eiweißlsg. wird durch einen Zusatz von 0,06% Sublimat eine nicht unbeträchtliche Menge von durch $HgCl_2$ verändertem Eiweiß abgeschieden; ein Teil bleibt in Lsg., das klare Filtrat bildet jedoch durch die Ggw. des $HgCl_2$ aus zugesetztem S keinen H_2S mehr. Fällt man das in Lsg. gegangene Eiweiß mit A. aus und befreit es so von Sublimat, so ist ihm auch jetzt die Fähigkeit, S in H_2S überzuführen, verloren gegangen. Es macht also nicht die Eigenschaft einer Substanz, Eiweiß zu fällen, das Eiweiß unfähig, den S zu reduzieren, vielmehr kommen nebeneinander und unabhängig voneinander in Betracht die eiweißfällende und die das Eiweiß chemisch wesentlich verändernde Wrkg., welche im Falle des Sublimats beide zusammentreffen. Dementsprechend hebt nachträglicher Zusatz von Sublimat zu dem durch Tannin gefällten Eiweiß dessen Wrkg. auf den S auf. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 409—10. Juni. Pharmakol. Inst. Halle a. S.) BLOCH.

Physiologische Chemie.

Henri Coupin, *Einfluß der Ameisensäuredämpfe auf die Vegetation des Rhizopus nigricans.* Die sogen. Mistbeetameisen erzeugen im Inneren ihrer Nester eine Art Dünger, auf welchem sich die Pilze entwickeln, welche ihnen zur Nahrung dienen. Diese Pilze bilden in den Nestern nur Mycelien, Sporenträger dagegen erst außerhalb der Nester. Daß diese Unfruchtbarkeit der Pilze auf die Wrkg. der in den Nestern befindlichen Dämpfe zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem Verhalten des Rhizopus nigricans gegen Ameisensäuredämpfe. Die Vegetation dieses Pilzes wird durch Ameisensäuredämpfe sehr ungünstig beeinflußt, besonders der Fortpflanzungsapp., welcher sogar völlig verschwinden kann, ohne daß jedoch das Mycelium abstirbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 80—81. [6/7.*].) DÜSTERB.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten. I. Die „Ausflußzeit" des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere.* Der Vf. benutzt OSTWALDs Viscosimeter, gibt aber nicht die Werte der inneren Reibung, sondern nur die Ausflußzeiten an; der App. wird mit dest. W. und mit Meerwasser geeicht (15—20°). Die Fll. sind stets bis zur vollständigen Klarheit filtriert. Die größere Viscosität mancher Fll., von einem größeren Gehalt an Kolloiden herrührend, fordert andere Gefäßbildung, ermöglicht komplizierte Rkk. im Tier-

Digitized by Google

leibe etc. Der Vf. untersucht die Körperflüssigkeit, bezw. das Blut von Aktinien, Würmern, Seeigeln, Holothurien, Mollusken, Tintenfischen, Hummern etc. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 707—17. 6/6.* Neapel. Physiol. Lab. d. Zool. Station.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. J. Carlson und **J. G. Ryan**, *Die Diastase im Speichel der Katze.* Auf Grund eingehender Verss. konnten Vff. feststellen, daß die Diastase des Katzenspeichels nur die aus dem Blute und der Lymphe zusammen mit anderen Blut- u. Lymphbestandteilen übergetretene Diastase ist. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 1—15. 1/6. Univ. Chicago. Hull. Physiolog. Lab.) BRAHM.

A. J. Carlson, J. R. Greer und **A. B. Luckhardt**, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe.* V. *Der Überschuß der Chloride in der Lymphe.* Durch Verss. an Pferden konnten Vff. nachweisen, daß die Lymphe einen höheren *Chlorgehalt* aufweist als Serum. Der Chlorgehalt im Hundeserum zeigt unter leichter u. schwerer Anästhesie im Vergleich mit normalem Serum keine Steigerung. Bei Hunden ist die osmotische Konzentration vor der Anästhesie niedriger als die der Nackenlymphe, die während leichter Anästhesie aufgefangen wurde. Der höhere Chlorgehalt der Lymphe scheint den Unterschied in der osmotischen Konzentration zu erklären. Der Überschuß von Chloriden in der Lymphe läßt nach Ansicht der Vff. die Lymphfiltration und Transudationstheorien unhaltbar erscheinen. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 91—103. 1/6. Chicago. Univ. Hull. Physiol. Lab.) BRAHM.

A. J. Carlson, J. R. Greer und **F. C. Becht**, *Beiträge zur Physiologie der Lymphe.* VI. *Die lymphtreibende Wirkung der Lymphe.* Im Anschluß an die Arbeiten von A. J. CARLSON, J. R. GREER und A. B. LUCKHARDT (vgl. vorst. Ref.) stellten Vff. eine Reihe von Verss. an über den Einfluß von intravenösen Injektionen tierischer Lymphe. Es wurde ein gesteigerter Lymphfluß konstatiert. Vff. lassen aber die Frage offen, ob aus den Verss. geschlossen werden kann, daß beim normalen Tier die Lymphe dem Blute Stoffe zuführt, die, wenn wieder den Geweben zugeführt, eine Steigerung der Lymphproduktion bedingen, da ja die Versuchsbedingungen wesentlich von den natürlichen Vorgängen verschieden sind. Einzelheiten siehe im Original. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 104—15. 1/6. Chicago. Univ. Hull. Physiolog. Lab.) BRAHM.

Friedrich W. Fröhlich, *Zur Thermodynamik der Muskelkontraktion.* Der Vf. wendet sich scharf gegen BERNSTEIN (cf. S. 86), der die Verss. anderer Forscher falsch interpretiert hat; auch BERNSTEINS eigene Verss. lassen sich anders erklären. Die Zunahme der Muskelleistung bei der Abkühlung (30—0°) ist genau wie bei der Ermüdung u. der Kohlensäurewrkg. nur eine scheinbare, der Temperaturkoeffizient der mechanischen Energie ist genau wie der der chemischen Energie ein positiver. Die Einzelheiten der Arbeit haben keinerlei chemisches Interesse. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **123**. 596—604. 8/7. Göttingen. Physiolog. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Graham Lusk, *Der Einfluß von Kälte und mechanischer Bewegung auf die Zuckerausscheidung bei Phlorrhizinglucosurie.* Vf. setzte mit Phlorrhizin behandelte Hunde der Kälte aus und ließ dieselben mechanische Arbeit verrichten und konstatierte einen erhöhten Fettstoffwechsel. Das Verhältnis von Dextrose : N blieb das gleiche. Auch bei hungernden Hunden zeigte sich keine Änderung, ausgenommen die Möglichkeit, daß das Körperglykogen sich in Glucose umwandelt. Vf. schließt aus seinen Verss., daß Zucker im Stoffwechsel sich nicht vom Fett ableitet. (Amer.

Digitized by Google

Journ. Physiol. **22**. 163—73. 1/6. Physiolog. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital. Medical College.) BRAHM.

Graham Lusk, *Die Bildung von Zucker bei Phlorrhisinglucosurie nach Eingabe von Glutaminsäure.* Vf. stellte fest, daß Glutaminsäure durch intravenöse Injektion an Hunden mit totaler Phlorrhisinglucosurie in Dextrose übergeführt wird. 5 g Säure (= 0,47 g N) ergaben eine Steigerung in der Zuckerausscheidung von wenigstens 3,38 g. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 174—78. 1/6. Physiolog. Lab. of the Univ. and Bellevue Hospital. Medical College.) BRAHM.

Stanley R. Benedict, *Der Einfluß von Salzen und Nichtelektrolyten auf das Herz.* Vff. teilen neue Erfahrungen mit über den Einfluß von *Calcium-* u. *Natriumsalzen* auf die Herztätigkeit, besonders die Herzmuskeln. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 16—31. 1/6. Cincinnati. Univ. Biolog. Lab. and Yale Univ. Sheffield Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

C. H. Neilson und **O. P. Terry**, *Der Einfluß von Kaliumjodid auf die Aktivität des Ptyalins.* Durch Verss. konnten Vff. nachweisen, daß Kaliumjodid eine deutlich erkennbare beschleunigende Wrkg. auf das Ptyalin hat. Sowohl bei normalem Speichel ließ sich dies im Reagensglas nach Zusatz von KJ feststellen, als auch in dem Speichel von Patienten, welche Kaliumjodid eingenommen hatten. Kleine Kaliumjodidmengen wirken stärker als größere Dosen. Die beschleunigende Wrkg. scheint durch eine katalytische Rk. bedingt zu sein. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 43—47. 1/6. St. Louis. Univ. School of Medicine and the Snodgrass Lab. Physiolog. Lab.) BRAHM.

R. S. Lillie, *Die Beziehungen der Ionen zu den kontraktilen Prozessen.* III. *Die Hauptbedingungen der Faserkontraktilität.* Im Verfolg früherer Arbeiten (Amer. Journ. Physiol. **21**. 200—20; C. **1908**. I. 1723) stellt Vf. nachstehende Theorie auf. Die elektromotorischen Eigenschaften der kontraktilen Elemente stehen mit der OSTWALD-BERNSTEINschen Membrantheorie im Einklang. Die Oberflächenschicht ist für die Kationen eines Elektrolyts permeabel, nicht dagegen für die Anionen. Hierdurch entsteht die typische, physiologische Polarisation der Superficialschicht, nach außen positiv, nach innen negativ. Durch Einflüsse, welche die Permeabilität erhöhen und den Durchgang der Anionen ermöglichen, wird der polare Zustand verringert oder aufgehoben. Hierdurch wird eine Schädigung oder der Tod bedingt. Reizungen wirken ähnlich. Nach Verschwinden der Reize tritt wieder ein polarer Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustand ist das Innere der Superficialschicht negativ geladen, bedingt durch einen Überschuß an Anionen. Dieser Zustand überträgt sich auch auf die benachbarten Kolloide. Auch wird hierdurch die normale, klare Durchsichtigkeit des lebenden Protoplasmas bedingt. Während der Depolarisation verschwindet der Anionenüberschuß, die Kationen vermehren sich stark und die Kolloide neigen zur Koagulation. Die Koagulation der intercellularen Kolloide nach dem Tode wird durch die permanente Depolarisation bedingt. Eine ähnliche, nur vorübergehende Wrkg. in kontraktilen Geweben tritt bei der normalen Kontraktion ein, nur wird der polare Zustand nach Aufhören des Reizes sofort wieder regeneriert. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 75—90. Woods Hole Marine. Biological Lab. and Pennsylvania. Univ. Lab. of Physiolog. Zoology.) BRAHM.

A. P. Winogradow, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung einiger Medikamente auf die Gallensekretion.* An Hunden mit Dauerfisteln der Gallenblase

Digitized by Google

stellte Vf. eine Anzahl von Verss. an über den Einfluß verschiedener gallentreibender Stoffe auf die Quantität und Beschaffenheit der Galle. Zuerst wurde die normale Gallensekretion festgestellt. Zur Prüfung kamen Salicylsäure, Provenceöl, Eunatrol, (Natrium oleinicum), Galle, Ovogal u. Karlsbader Wasser. Salicylsäure vermehrt die Quantität der abgesonderten Galle um 20—80%, steigert die absolute Tagesquantität der festen Stoffe um 19—30%, vermindert den Gehalt an festen Stoffen um 19—43% u. vermindert den Gehalt an A. l. Stoffen um 15—45%. Provenceöl hat einen unbedeutenden, gallentreibenden Effekt und zeigt eine nicht beständige Wrkg. Beim Gebrauch von Eunatrol bleibt der absolute Gehalt an festen Stoffen normal und fällt um 15%. Der Prozentgehalt an festen Stoffen fällt um 8—21%. Der Prozentgehalt an A. l. Stoffen wird manchmal etwas größer. Getrocknete Galle vermehrt die Quantität der abgesonderten Galle u. deren feste Stoffe um 12—25%, ohne Änderung der Zus. der Galle. Ovogal vermehrt die Quantität der festen und flüssigen Bestandteile um 19—40%, ohne die Zus. zu ändern. Karlsbader Wasser wirkt auf die Gallensekretion deprimierend ein. Die Quantität der Galle wird um 12—25% geringer, der absolute Gehalt an festen Stoffen wird um 13—18%, die A. l. Stoffe um 12—27% kleiner. Im Gegensatz zu den übrigen gallentreibenden Mitteln verminderte Karlsbader Wasser die Quantität der sezernierten Galle. Die Anwendung des Karlsbader Wassers bei Lebererkrankungen wird durch die experimentellen Beobachtungen gestützt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Engelmann]. Physiol. Abt. **1908**. 313—61. 22/7. Odessa. Kaiserl. Neurussische Univ. Therapeut. Fakultätsklinik. Lab. des Prof. S. W. Lewaschew.) Brahm.

P. Schatilow, *Die Nierensekretion im Lichte der Adrenalinwirkung*. Aus den mit Kaninchen ausgeführten Versuchen folgert Vf., daß die Urinmenge bei zunehmender Vergiftung mit Adrenalin zunimmt, ebenso die Ausscheidung der festen Stoffe, besonders der N-haltigen. Toxische Dosen bedingen eine Vermehrung des Urins, Verdünnung desselben, Glucosurie, Albuminurie und Abmagerung der Tiere. Subcutane Injektionen erfordern gegenüber intravenösen enorm große Dosen. Eine prinzipielle Verschiedenheit hinsichtlich der Harnausscheidung scheint nicht zu bestehen. Die nicht toxische Vergiftung mit Adrenalin wirkt auf die Harnausscheidung entweder vermehrend oder vermindernd. Trotz der Vermehrung der Harnausscheidung wirkt die toxische Vergiftung auf die Bestandteile des Harns und des Organismus verschieden. Die Verschiedenheit in der Wrkg. des Adrenalins hängt mit Verschiedenheiten in der Ausscheidung des Harns zusammen, welche die Kaninchen ohne Differenz der äußeren Lebensbedingungen bloß durch innere Veränderungen zeigen. Alle Kaninchen hatten anfangs bei Grasfutter schwach sauren oder alkalischen Harn, bei Haferfütterung und längerem Aufenthalt im Käfig verminderte sich dessen Menge, während D. und Acidität zunahmen. Adrenalin wirkt bei dem einen Kaninchen auf die Glomeruli vergrößernd ein, bei anderen verkleinernd, bei einem erhält es die Farbstoffe der Kerne der Epithelien der gewundenen Kanälchen, bei dem anderen zerstört es dieselben. Das Adrenalin hat verschiedene Angriffspunkte, die direkt oder indirekt auf die Bestandteile der Niere u. daher auch auf die Harnabsonderung wirken. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Engelmann]. Physiol. Abt. **1908**. 213—36. 22/7. Zürich. Physiolog. Inst.) Brahm.

Worth Hale und **Casriel Fishman**, *Die Ausscheidung von Bromiden durch die Nieren*. Die Ausscheidung von Bromiden beim Menschen wird nach einer einmaligen Dose stark verlangsamt, immerhin weniger ausgedehnt, als nach fortgesetzten Gaben. Dies erscheint in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft mit den Jodiden auffallend, da letztere bedeutend schneller ausgeschieden werden. Die Menge des ausgeschiedenen Bromids steht zu der Größe der Diurese in keiner Be-

Digitized by Google

ziehung. Das Calciumbromid wird ungefähr in derselben Zeit ausgeschieden wie das Natriumbromid. Zur Best. der kleinen Br-Menge neben viel Cl diente die CLASSENsche Methode, die darauf beruht, daß aus Gemengen von Chloriden und Bromiden durch Kaliumdichromat und H_2SO_4 das Br früher in Freiheit gesetzt wird als das Cl. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 32—42. 1/6. Michigan. Univ. Pharmacol. Lab.) BRAHM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. W. Beijerinck, *Milchsäuregärung in der Milch.* Hinsichtlich der Temp. kann man in *Milch* 3 aerobe *Bakterienfloren* unterscheiden, eine kryophile (5—20°), eine mesophile (20—35°) u. eine thermophile (35—42°). Die charakteristischsten der kryophilen Mikroben gehören der Sammelspecies Bacillus aromaticus an. Hält man die Milch unter Luftabschluß, so können 3 Gärungen eintreten, die des Aerobacter coli u. aerogenes, eine Buttersäure- u. eine Milchsäuregärung. Milchsäurebakterien enthalten niemals Katalase. In nicht gelüfteter Milch können, je nach der Temp., 3 Arten von *Milchsäuregärungen* sich einstellen: bei niederer Temp. die schleimige Gärung (Lactococcus hollandiae), bei mittlerer die gewöhnliche Milchsäuregärung durch Lactococcus und bei höherer Temp. eine andere durch Lactobacillus. Die selektive Kultur der Bakterien der schleimigen Gärung gelingt, wenn man Preßhefe bei 15—18° in Malzextrakt kultiviert u. dann in gekochte Milch von 25—30° überführt. Der mit dieser Gärung erzielbare Säuretiter übersteigt nicht 5 ccm n. S. pro 100 ccm. Die selektive Kultur des Lactococcus lactis gelingt, wenn man Milch bei 20—25° in geschlossener Flasche sauer werden läßt und wiederholt überträgt. Höchster Säuregrad etwa 8 ccm n. S. pro 100 ccm. Den Lactobacillus erhält man am besten, wenn man Milch unter Luftabschluß bei 37—40° erhält u. die gärende Probe in über 30° warme, gekochte Milch überträgt. Der Säuretiter kann 23 ccm n. S. pro 100 ccm erreichen. — Die Milchsäurebakterien sind sehr variabel. Hoher oder niederer Sauerstoffdruck und eine oberhalb des Wachstumsoptimums liegende Züchtungstemp. sind die Faktoren, welche die Variation erblich machen können. Es existiert kein einschneidender Unterschied zwischen den Bakterien unserer und der orientalischen Milch (Yoghurt, Maya etc.). (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 356—78.) MEISENHEIMER.

Trillat und **Sauton**, *Untersuchung über die Rolle der Hefen bei der Aldehydifizierung des Alkohols.* (Vgl. S. 186.) Vff. stellten eine Reihe von Verss. zur Aufklärung folgender Fragen an: 1. Wird die Aldehydbildung von der lebenden Zelle hervorgerufen? — 2. Ist die Aldehydbildung auf die Zelle oder eine Oxydase der Hefe zurückzuführen? — 3. Tritt eine analoge Aldehydbildung auch bei anderen Alkoholen ein? — 4. Bleibt die Oxydation beim Aldehyd stehen? — Die Ergebnisse waren folgende: Die Aldehydifizierung des A. erreicht in Ggw. der lebenden Zelle ihr Maximum; die Erscheinung nimmt beträchtlich an Intensität ab, wenn die Hefe durch Hitze oder Antiseptica getötet ist. Der Hefenpreßsaft ruft eine Oxydation des A. nicht hervor. Bei den anderen Alkoholen tritt eine analoge Aldehydbildung unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht ein. Die Ggw. der Hefen erhöht die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Pro 100 g A. entstanden in Ggw. lebender Hefe 1100 mg, in Ggw. abgetöteter Hefe weniger als 100 mg Acetaldehyd, wenn die Abtötung durch Erhitzen auf 120° oder durch Salicylsäure oder NaF erfolgt war, dagegen nur Spuren, bezw. gar kein Aldehyd, wenn Formol, bezw. $HgCl_2$ verwendet worden war. In 5 l 10%ig. A. bildeten 100 g Hefe 800 mg, 200 g Hefe 1100 mg, 2000 g Hefe 100 mg Aldehyd,

Digitized by Google

andererseits erzeugten 200 g Hefe in 5 l 25%ig. A. 800 mg, in 5 l 50%ig. A. 600 mg, in 5 l reinem A. 500 mg Aldehyd. Überschüssiger A. wirkt also als Antisepticum, und eine sehr große Menge von Hefe begünstigt die Aldehydbildung nicht. — Die Esterbildung tritt nicht sofort, sondern erst mit dem Verschwinden des Aldehyds ein; das Estermaximum entspricht also dem Aldehydminimum. Anscheinend bildet sich die zur Esterifizierung notwendige Essigsäure durch Oxydation des Aldehyds. — Das Verschwinden des Aldehyds ist wie dessen B. nur auf die Wirkung der lebenden Hefe zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 77—80. [6/7.*].) DÜSTERBEHN.

James Francis Abbot und **Andrew Creamore Life**, *Galvanotropismus bei Bakterien.* Wenn man Reinkulturen von Bacillus termo, Bacillus subtilis u. Bacillus typhi, in einem neutralen Medium einem äußerst schwachen galvanischen Strom aussetzt, bilden sich deutliche Ansammlungen an der Kathode. Durch Hitze sterilisierte, bewegliche oder unbewegliche Bakterien zeigen dieses Verhalten nicht. Durch Änderung der Pole ändert sich die Ansammlung. In sauren Medien gezüchtete Bakterien wandern zur Kathode, in alkalischen Medien gezüchtete zur Anode. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 202—6. 1/6. Washington. Univ.) BRAHM.

H. Dunschmann, *Versuche über die Ernährung des Typhusbacillus.* In Übereinstimmung mit früheren Resultaten wird festgestellt, daß die Nutrose ein gutes Nährmaterial für den *Typhusbacillus* ist, sein Wachstum wird aber dadurch nicht vermehrt. Taurocholsaures Natrium erhöht die Wachstumsfähigkeit des Typhusbacillus beträchtlich, glykocholsaures Natrium wirkt ebenso stark hemmend. Das Malachitgrün ist für den Typhusbacillus bei einer Verdünnung von 1 : 3333 antiseptisch. Für das *Bacterium coli* ist die Nutrose kein Nährmaterial, taurocholsaures und glykocholsaures Natrium hemmen das Wachstum. Diese Hemmung wird durch Zugabe von Malachitgrün (1 : 3333) nicht verstärkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1175—77. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kuttenkeuler, *Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 693—95. 22/7. 709—11. 25/7. 720—21. 29/7.) BLOCH.

Munts und **Trillat**, *Ursprung und Schwankungen der Sulfate im Bier. Deutung der Analysenresultate.* Mit Rücksicht darauf, daß der SO_4-Gehalt der Biere ganz erheblich schwankt, untersuchten Vf. die durch besonders hohen SO_4-Gehalt auffallenden englischen Biere (Pale-ale, Stout) und deren Rohprodd. (Wasser, Mals, Hopfen etc.). Der Gesamtgehalt an SO_4 ergibt sich danach aus der Summe der in den einzelnen Bestandteilen enthaltenen Mengen; besonders das W. jener Gegenden ist sehr gipsreich. Eine Menge von 2 g Schwefelsäure, als K_2SO_4 ausgedrückt, muß als normal angesehen werden; auch etwas größere Mengen können nicht von Bedeutung sein, da eine Schädlichkeit der Sulfate nicht nachgewiesen ist. Dagegen ist die Menge der vorhandenen freien SO_2 gesetzlich zu begrenzen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 253—60. 15/7.) DITTRICH.

M. P. Neumann und **P. Salecker**, *Über den Einfluß diastasereicher Malzpräparate auf die Backresultate.* Auf Grund praktischer Backversa. schließen Vff., daß Malzmehle aus Weizen und Gerste und Malzextrakte einen deutlichen Einfluß auf die Teiggärung hervorrufen, indem dieselben das Gebäckvolumen ver-

Digitized by Google

größern, ohne die Güte der Backware nachteilig zu beeinflussen. Bedingt wird dieser Einfluß durch den Gehalt an diastatischen Fermenten. Auch durch Zucker läßt sich eine Vergrößerung des Gebäckvolumens herbeiführen, jedoch ist dieselbe geringer als die durch Malzpräparate erzielte. Vff. glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, daß neben amylolytischen auch proteolytische Fermente bei der Teiggärung eine Rolle spielen. Die verschiedenen Mehle verhalten sich den diastase reichen Malzpräparaten gegenüber verschieden. Der variierende Gehalt an den durch die gebräuchlichen Analysenmethoden zu ermittelnden Bestandteile des Mehles hat keinen Einfluß auf das verschiedene Verhalten der Mehle. Es könnte scheinen, daß besonders die Mehle mit höherem Klebergehalt zur Volumenvermehrung der Gebäcke geeignet sind, wenn durch die Malzpräparate für eine günstig verlaufende Gärung gesorgt ist. Die Menge des Klebers hat ohne Zusatz der Malzpräparate für die Gebäckgröße keine Bedeutung. Ein Zusatz der Malzpräparate bedingt keine Hefeersparnis, wenigstens nicht, wenn das Weizenkleingebäck ohne Bereitung von Hefestück oder Vorteig hergestellt wird. (Landw. Jahrbb. **37**. 857 bis 872. 15/7. Berlin. Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung. Chem. Abt. u. Abt. f. Versuchsbäckerei). BRAHM.

Casadevante, *Vorkommen von Cyanwasserstoffsäure in Bonbons.* Vf. konnte in Bonbons, sogenannte Caramel des Alpes, welche schwere Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatten, neben Benzaldehyd und Nitrobenzol auch Blausäure nachweisen. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 269. 15/7. St. Sebastian. Municipal-Lab.) DITTRICH.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Rubens, *Über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen.* PASCHEN hat kürzlich eine Reihe von Messungen über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins für lange Wellen mitgeteilt, die mit den älteren Verss. des Vfs. über diesen Gegenstand nicht übereinstimmen (S. 191). Diese Differenzen beruhen jedoch nur auf einigen kleinen Rechenfehlern, so daß tatsächlich die Ergebnisse des Vfs. durch die neuere Unters. gut bestätigt werden. (Ann. der Physik [4] **26**. 615—21. 7/7. [26/5.].) SACKUR.

F. Zambonini, *Über ein Idokrasvorkommen aus dem Susatale.* Krystallographische Beschreibung des von COSSA (Atti d. R. Accad. delle scienze di Torino **18**. 539. 1884) analysierten Minerales. Es wurde gefunden: a : c = 1 : 0,5371. Die Farbe wechselt und mit ihr der Pleochroismus, nicht aber die Winkel oben und unten am nämlichen Krystall. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 143—54. 14/7. Neapel.) ETZOLD.

E. Erdmann, *Die Entstehung der Kalisalzlagerstätten.* Der Vf. wendet sich in diesem auf dem IV. deutschen Kalitag zu Nordhausen gehaltenen Vortrag gegen die auf dem X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstage vorgelegte Festschrift, welche das gleiche Thema behandelt, und in welcher die „Barrentheorie" verteidigt wird, weist deren Haltlosigkeit nach und gibt eine neue, die sich hauptsächlich auf chemische Unterss. stützt, die geologischen aber nicht vernachlässigt. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1685—1703. 7/8.) MEUSSER.

H. E. Boeke, *Physikalisch-chemische und mineralogische Studien über das Vorkommen von Brom und Jod in den Kaliumsalzablagerungen.* (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1705—7. — C. **1908**. I. 1990. 7/8. Hannover.) MEUSSER.

Digitized by Google

H. Bücking, *Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge.* Der Euklas saß auf Flußspat in winzigen, auf Gilbertit in größeren Krystallen u. hatte D. 3,066 (vgl. hierzu KOLBECK u. HENGLEIN, S. 347). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 425—26. 15/7. Straßburg.) ETZOLD.

F. Zirkel, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn.* Im Verfolg seiner Studien (Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. Leipzig, **28**. 103; C. **1906**. I. 589) bringt Vf. weitere Beweise für die endogene Natur der Einschlüsse im Basalt des Finkenberges u. damit für die chemischen Vorgänge im Magma. Granat- u. Titanitkrystalle wurden neuerdings als isolierte Einschlüsse gefunden. Besonderes Gewicht wird auf die zonar struierten Aggregate gelegt, dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen, bei denen sich die zentrale quantitative Mengung nach außen durch Übergänge zonenweise ändert, u. solchen, bei denen sich Mineralien, die auch als selbständige Einschlüsse vorkommen und mineralogisch völlig verschieden sind, gegenseitig umrinden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 417—24. 15/7. Leipzig.) ETZOLD.

J. Marcusson, *Zur Kenntnis des Montanwachses.* Das bekanntlich aus Braunkohle durch Extraktion mit Bzn. oder Bzl. gewonnene rohe Montanwachs begann (nach dem Verf. von UBBELOHDE) bei 83,5° zu fließen und bei 84,3° abzutropfen. Völlige Verseifung des Wachses wurde durch 8-stdg. Erhitzen von 10 g desselben in 50 ccm Bzl. mit 50 ccm 2-n. alkoh. KOH auf dem Dampfbade unter Zusatz von 100 ccm absol. A. erzielt. Die aus der Seifenlsg. abgeschiedene rohe Montansäure war fest, braun gefärbt, zeigte VZ. 143 u. ließ sich durch h. PAe. in dunkle, unl., oxysäureartige Stoffe, F. über 100°, u. in eine helle, wachsartige S., F. unter 100°, l. in PAe., zerlegen. Die SS. gaben nicht die LIEBERMANNsche Cholestolreaktion. Flüchtige SS. ließen sich nur in Spuren nachweisen. Das wachsartige, dunkelbraune Unverseifbare gab mit Acetanhydrid u. H_2SO_4 erst violettrote, dann blaue, endlich grüne Cholesterinfarbenrk.; nach dem Umkrystallisieren des Unverseifbaren aus A. unter Tierkohlezusatz gab diese Rk. nur der Verdampfungsrückstand der alkoh. Lsg., nicht aber das beim Umkrystallisieren ausfallende gelbe, wachsartige Prod., F. unter 100°. Bei Behandlung des Rückstandes mit Bzn. wurde beim längeren Stehen des Benzinrückstandes anscheinend ein Oxydationsprod. von Cholesterinabkömmlingen gebildet (vergl. Vf., Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **22**. 100; C. **1904**. II. 962). Wahrscheinlich sind neben Wachsalkoholen und Cholesterinabkömmlingen in geringer Menge auch Harze in den unverseifbaren Bestandteilen des Montanwachses vorhanden. Die unverseifbaren Bestandteile bedingen auch die bereits von WALDEN (Chem.-Ztg. **30**. 1167; C. **1907**. I. 582) beobachtete positive Drehung. Selbst die nichtflüchtigen, in PAe. l. SS. von wachsartiger Beschaffenheit zeigten merkliche Rechtsdrehung. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 193—95. Kgl. Materialprüfungsamt.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Max Widemann, *Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen.* Vgl. Fig. 22. Nach Herausnahme des Oberteils *a* aus dem Kolbenhals *f* werden die Eisenspäne in den Kolben *b* eingebracht. Die Tüllen *p* u. *o* dienen zur Aufnahme einer Fl., welche die Schliffe *f* u. *g* abdichtet. Die entwickelten Gase und Dämpfe steigen zwischen dem Mantel *a* und dem Kühlrohr *c* empor, in welchem letztere kondensiert werden, während die Gase durch den Stutzen *n* entweichen. Das durch *k* eintretende Kühlwasser steigt durch *d* auf u. fließt durch *l* ab. Das Wesentliche

Digitized by Google

des App. besteht in der Ausbildung des Kühlrohrs *c* als Kugelrohr. Ferner ist das das Kühlrohrwasser abführende Rohr oben mit einem Steigetrichter *i* versehen, in welchen das W. bei vorhandenem Überdruck steigt, wodurch kein Zerspringen des Kühlrohrs eintritt. Von Vorteil ist die Gliederung des Kolbens in Hals *a* u. Kolben *b*. Kühler *c* ist mittels Schliffs *g* in das Rohr *a* nur eingehängt, nicht damit verschmolzen, ebenso ist Rohr *d* nur mittels Korkstopfens *m* im Kühlrohr *c* befestigt. Einfülltrichter *e* ist nicht im Kolben *b*, sondern in Rohr *a* eingeschmolzen, um die Teile zur Reinigung bequem zugänglich zu machen. — Zu beziehen vom Verein chem.-metallurg.-metallograph. Labb. Berlin NW. 7. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 296. 15/6. Schaffhausen.) BLOCH.

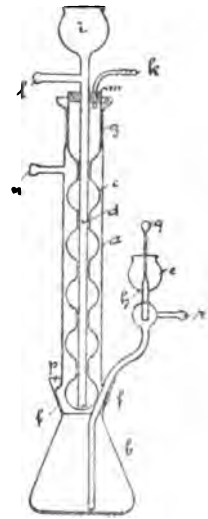


Fig. 22.

L. Sheard, *Verbesserter Apparat zur Extraktion von Gerbmaterialien für die Analyse.* Beschreibung eines einfachen, selbsttätig wirkenden App., der keiner Aufmerksamkeit und Wartung bedarf. (Collegium **1908**. 275—76. 25/7. [4/7.] Leeds. Lederind.-Lab. d. Univ.) RÜHLE.

Frank T. Shutt und **A. T. Charron**, *Notiz über Dyers Methode zur Bestimmung von Pflanzennährstoffen in Böden.* Vff. haben den Einfluß geprüft, den Digestionsdauer und Volumen des Lösungsmittels bei DYERS Methode zur *Best. der assimilierbaren Pflanzennährstoffe* durch Digerieren mit 1%iger Citronensäure (Journ. Chem. Soc. London **65**. 115; C. **95**. I. 445) auf die Resultate ausüben. Die Verss. haben gezeigt, daß bei Herabsetzung der Digestionsdauer von 7 Tagen auf 5 Stdn. die gelöste Menge Phosphorsäure bedeutend erniedrigt wird. Die in Lsg. gehende Menge K_2O ist bei beiden Zeitperioden praktisch die gleiche, und auch der Kalkgehalt der Lsg. ist bei der kürzeren Digestionsdauer nur unwesentlich geringer. Einen weit größeren Einfluß übt das Volumen des Lösungsmittels auf die Resultate aus. Es gehen bei gleicher Digestionsdauer bedeutend geringere Mengen P_2O_5 und K_2O und nur halb soviel CaO in Lsg., wenn statt 1000 nur 500 ccm des Lösungsmittels verwendet werden. Vff. empfehlen deshalb, daß zur Erzielung vergleichbarer Resultate die Übereinkunft getroffen werde, daß die ursprünglichen Angaben DYERS genau eingehalten werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1020 bis 1023. Juni. Ottawa, Canada. Dominion Exp. Stat.) ALEXANDER.

George O. Adams und **Alfred W. Kimball**, *Studien über direkte Neßlerisierung von Kjeldahldigestaten bei der Abwässeranalyse.* Aus vergleichenden Unterss. ziehen Vff. den Schluß, daß die direkte Neßlerisierung von KJELDAHLschen Digestaten bei der *Abwasseranalyse* angebracht ist, wenn es sich nur um vereinselte Bestst. handelt, daß diese Methode aber die Destillationsmethode in einem Laboratorium nicht zu ersetzen vermag, das sich speziell mit der Abwasserprüfung befaßt, weil 1. eine größere Menge umfangreicher und empfindlicher Apparatur notwendig ist, 2. große Mengen N-freien W. gebraucht werden, 3. die Wahrscheinlichkeit für Versuchsfehler größer ist, 4. die Notwendigkeit, den Alkaliüberschuß in engen Grenzen zu halten, es praktisch erforderlich macht, bei jeder Best. eine Rohtitration vorzunehmen, u. 5. die Best. mehr Zeit erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1034—37. Juni. Lawrence, Mass. Exp. Stat.) ALEXANDER.

S. Wachsmuth, *Über den Einfluß der Konzentrationen auf den Verlauf chemi-*

Digitized by Google

scher Reaktionen. Eine Lsg. von *Chinin* und Ferrophosphat in überschüssiger Phosphorsäure, gemischt mit Zuckersirup, läßt sich in verd. Zustand mit verd. KOH scharf neutralisieren, während in dem konz., stark sauren Sirup schon der erste Tropfen KOH einen Nd. von Chinin in Ferrohydroxyd erzeugt; die Lsg. bleibt stark sauer. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 484—85. 1/8. Genf.) HÖHN.

H. Schoorl, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* III. Die *Gruppe der sauren Sulfide* (*Arsen, Antimon, Zinn*). (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 367—89. Juli. — C. **1907**. II. 1267.) DITTRICH.

George Borrowman, *Einige Beobachtungen über die Feinheitsprobe bei Telluriderzen.* Über den Einfluß, den die Ggw. von *Tellur* auf die Best. des Feinheitsgrades von Goldtellurid und Silbererzen ausübt, widersprechen sich die Angaben in der Literatur, doch scheint übereinstimmend die Meinung vorhanden zu sein, daß die Gegenwart von Tellur ernstliche Unregelmäßigkeiten veranlasse. Nach Unters. des Vf. wird der störende Einfluß des Tellurs bei der Schmelzprobe überschätzt. In der Schlacke verbleiben keine größeren Mengen Gold, als bei den gewöhnlichen Golderzen, vielmehr geht das Gold ohne erheblichen Verlust in den Bleikern. Die Ggw. von Tellur im Korn braucht nicht unbedingt einen Goldverlust beim Abtreiben zu bedeuten, doch ist bei der Best. von Silber ein mattes Korn nicht zulässig. Bei der Best. von Ag in hochgradigen Telluriden empfiehlt Vf. eine vorausgehende Behandlung mit HNO_3 mit folgender Fällung des Silbers als Chlorid, das nach dem Trocknen, zusammen mit den Rückständen der Säurebehandlung, den Flußmitteln im Tiegel zugesetzt wird. Nach Ansicht des Vf. werden bei hochgradigen Telluriden mehr durch mangelhafte Homogenität, als durch das Tellur Unregelmäßigkeiten veranlaßt. Bei manchen Erzen, bei denen das Verhältnis Gold: Tellur bedeutend kleiner ist, als bei den vom Vf. untersuchten Erzen könnte event. der prozentuale Verlust größer sein. In solchen Fällen würde durch Beseitigung des Tellurs durch vorausgehende Behandlung mit HNO_3 die Schwierigkeit behoben werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1023—27. Juni. Lincoln. Univ. of Nebraska.) ALEXANDER.

S. Kohn, *Zur Phosphorsäuretitration in Superphosphatlösungen.* Vf. bespricht das SCHUCHTsche Oxalatverf. (Ztschr. f. angew. Ch. **18**. 1020 u. **19**. 184 u. 1708; C. **1905**. II. 512 u. **1906**. II. 1582) u. die Einwendungen MOELLERS (S. 444) gegen sein Verf. (Chem.-Ztg. **32**. 718—19. 29/7. Kasnau). RÜHLE.

L. Schucht, *Zur Phosphorsäuretitration in Superphosphatlösungen.* Bemerkungen zu den Ausführungen KOHNS (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. **32**. 719. 29/7. [11/7.] Vienenburg). RÜHLE.

Rudolf Woy, *Zur Handelsanalyse des Natriumsulfats.* Richtigstellung eines Rechenfehlers zu Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 30; C. **1908**. I. 988. Es muß S. 988 Zeile 7 von oben statt % SO_3-Rest × 1,7757 (log 24936) = % Na_2SO_4 richtig % SO_3-Rest × 0,8878 (log 94833) = % Na_2SO_4 heißen, d. h. es ergibt sich aus dem SO_3-Rest nur halb soviel Na_2SO_4, als ursprünglich angegeben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **14**. 279—80. 30/7. Breslau.) BLOCH.

C. Blacher und **J. Jacoby**, *Die maßanalytische Bestimmung der Erdalkalisalze durch Kaliumstearat und Phenolphthalein.* Das Verf. beruht darauf, daß in einer neutralen und CO_2-freien Lsg. von Erdalkalisalzen der Überschuß der Stearinseife sich infolge Hydrolyse durch Rotfärbung des Phenolphthaleins zu erkennen gibt.

Digitized by Google

Vff. haben hierauf ein Verf. zur *Best. der Härte von Gebrauchswässern* begründet. (Chem.-Ztg. **32**. 744—45. 5/8. Riga.) RÜHLE.

S. B. Jatar, *Volumetrische Bestimmung von Eisen und Chrom mit Titansesquichlorid.* Kaliumdichromat wird in Ggw. von HCl durch Titansesquichlorid im Sinne der Gleichung:

$$6TiCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 6TiCl_4 + 2KCl + 7H_2O$$

reduziert. Läßt man nun zu einer Chromsäurelsg. in Ggw. von HCl eine eingestellte Lsg. von Titansesquichlorid (KNECHT, HIBBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3819; C. **1907**. II. 1709) fließen, so geht die Farbe der Lsg. über Gelb und Grün in Violett über. Unmittelbar nach dem Verschwinden des Grüns setzt man einen Tropfen der Lsg. zu einem Tropfen einer reinen Ferrosulfatlsg., der etwas Rhodankalium zugesetzt ist; die auftretende Rotfärbung zeigt noch vorhandene Chromsäure an, während überschüssiges $TiCl_3$ einen Tropfen einer Ferrirhodanidlsg. entfärbt. Als Chromisalz vorliegendes Cr wird durch Ammoniumpersulfat in Ggw. von verd. H_2SO_4 oxydiert, worauf man das überschüssige Oxydationsmittel durch Kochen zerstört. Die Ausführung der Titration kann auch so erfolgen, daß man zur Chromsäurelsg. überschüssiges Ferroammoniumsalz hinzufügt und das nun entstandene Ferrisalz in Ggw. von Rhodansalz titriert, oder daß man nur eine kleine Menge Ferrosalz hinzufügt, mit $TiCl_3$ bis zum Erscheinen des Violetts titriert und dann in Ggw. von Rhodansalz das Ferrisalz weiter titriert. Zur *gleichzeitigen Best. von Cr und Fe* in Ferrochrom oder *Chromeisenstein* etc. schließt man durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd im Silbertiegel auf, kocht die Schmelze mit W., säuert an und kocht wieder. In einem Teil der auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Lsg. bestimmt man Cr und Fe gemeinsam durch Titration mit $TiCl_3$, zu einem anderen Teil setzt man Wasserstoffperoxyd, dessen Überschuß weggekocht wird, und titriert nun Fe allein; die Menge des Cr ergibt sich aus der Differenz. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 673—74. 15/7. [1/6.*] Manchester. Municipal School of Techn.) FRANZ.

C. Svensson, *Die Bestimmung von Wolfram, Chrom, Nickel, Molybdän und Vanadin in einem Stahle, wo diese Elemente gleichzeitig vorhanden sind.* 1. Best. von Wo, Cr und Ni. 2 g Späne werden in 50 ccm kons. HCl, ohne zu kochen, bis zur Zers. erhitzt, dann auf Zusatz von 5—10 ccm kons. HNO_3 gekocht. Darauf wird eingedampft, mit HCl (1 : 5) verd., gekocht, filtriert. Die gebildete Wolframsäure wird in bekannter Weise bestimmt. Aus dem kons., mit HCl angesäuertem Filtrat wird Eisen und Molybdän durch Behandeln mit Ä. nach ROTHE ausgezogen. Der Ä. wird verdampft, etwas HCl und $KClO_3$ hinzugesetzt, auf 250 ccm mit W. verd. und mit NH_3 in kochender Lsg. nach Zusatz von 10 g NH_4Cl gefällt. Im Filtrat wird Ni titrimetrisch bestimmt. Der Nd. wird noch einmal, um das Vanadin zu beseitigen, in HCl gel., mit W. auf 150—200 ccm verd., mit NH_4-Phosphat versetzt, zum Kochen erhitzt u. durch NH_3 gefällt, mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird beseitigt. Der Nd. wird in H_2SO_4 (1 : 6) gel., gekocht, mit $KMnO_4$ oxydiert. Die Lsg. wird in einem 500 ccm-Meßkolben mit W. verd., durch ein trocknes Filter filtriert. Zum Filtrat setzt man titrierte Ferrosulfatlsg. im Überschuß, titriert mit $KMnO_4$ bis zur dauernden Rotfärbung u. berechnet den Chromgehalt wie gewöhnlich. In der Chromlsg. sind gewöhnlich kleine Vanadinmengen enthalten. Das Ni wird nach der bekannten Methode durch Titrieren mit Cyankalium in dem mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzten, mit NH_3 neutralisierten und 20 ccm Doppelnormalammoniak enthaltenden Filtrat vom Chromnd. bestimmt.

2. Best. von Vd und Mo. 4 g Späne werden, wie oben, von Mo befreit.

Digitized by Google

Das Filtrat wird mit NaOH neutralisiert, bis es nur schwach sauer ist, und die h. Lsg. mit 10 g NaOH und 200 ccm W. allmählich versetzt. Man verd. genau auf 500 ccm und filtriert. Das Filtrat enthält das ganze Vd und Mo. 250 ccm des Filtrats erhitzt man zum Kochen, säuert mit HCl an, neutralisiert mit NH_3, setzt 20 g NH_4Cl hinzu und fällt, wenn die Lsg. weiß geworden ist, mit nicht zuviel $MnCl_2$ die Vanadinsäure. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit warmem W. Das Filtrat wird für die Best. des Mo verwendet. Der Nd. im Tiegel bei niedriger Temp. verascht, in wenig h. HCl gel., die HCl durch H_2SO_4 durch Abrauchen verdrängt, die Lsg. mit W. verd. u. mit SO_2-W., dann gekocht, bis sie nicht mehr nach SO_2 riecht und mit $KMnO_4$ h. titriert, bis dauernde Rotfärbung entsteht. Eisentiter · 0,915 = Vanadintiter. Das Filtrat wird mit überschüssiger HCl versetzt, gekocht, dann mit NH_3 neutralisiert, bis die Lsg. schwach sauer ist, und mit Bleiacetat in kochender Lsg. gefällt, nachdem 50 ccm kons. Ammoniumacetatlsg. hinzugesetzt worden sind. Der Nd. wird mit h. W. ausgewaschen, bei niedriger Temp. verascht u. besteht aus Bleimolybdat. (Stahl u. Eisen **28**. 853 bis bis 855. 10/6. Völklingen.) MEUSSER.

F. Willy Hinrichsen und **L. Wolter**, *Über die Bestimmung von Wolfram und Chrom im Stahl.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 183—97. — C. **1907**. II. 1659.) BLOCH.

Emm. Pozzi-Escot, *Beitrag zur analytischen Chemie von Kobalt und Nickel.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1078—85. Juni. École nationale d'agriculture et de médecine vétérinaire du Perou. — C. **1908**. II. 98.) MEISENHEIMER.

J. Peset, *Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Wismuts.* Die elektrolytische Best. des Wismuts läßt sich nach Verss. des Vfs. quantitativ durchführen, wenn man das abgeschiedene Bi mit einer darüber abgeschiedenen Schicht Cadmium von genau bekanntem Gewicht überzieht (Bedeckungsverf.). Vf. unterwirft 0,04 bis 0,08 g Bi-Salz + 3 ccm kons. H_2SO_4 + 140 ccm Wasser der Elektrolyse bei 50° mit 0,002—0,01 Amp. und 2 Volt während 18—24 Stunden gibt, wenn Ausfällung erfolgt ist [$(NH_4)_2S$-Probe], 0,08—0,15 g Cadmiumsulfat (genau gewogen) in 10 ccm W. hinzu und läßt einen Strom von 2,5—3,5 Volt u. 0,2—0,7 Amp. 8 Stdn. durchgehen. Das so niedergeschlagene Cd erhöht die Adhäsion und verhindert die Oxydation des Bi nach dem Trocknen. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 401. Juli. Valencia. Spanien.) DITTRICH.

A. B. Lyons, *Tabelle zur Herstellung alkoholischer Flüssigkeiten.* Die durch Mischung von A. mit W. im Verhältnis 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 erhaltenen Fl., welche gewöhnlich als 25-, 33⅓-, 50-, 66⅔-, 75%ig. bezeichnet werden, sind in Wirklichkeit 25,4-, 34,0-, 51,4-, 68,3-, 76,5%ig. Vf. gibt nun eine Tabelle, aus der sich das zur Herst. von 100 Volumenteilen (bei 15,6°) von Mischungen mit bestimmtem Alkoholgehalt nötige Volumen irgendeiner alkoh. Fl., deren Stärke durch den Alkoholometer bestimmt ist, ersehen läßt. Die Menge des W. kann man dann leicht mit Hilfe einer D.-Tabelle des A. berechnen, wie Vf. an einem Beispiel zeigt. (Pharmaceut. Review **26**. 161—66. Juni.) HEIDUSCHKA.

A. Blondeau, *Gewichtsalkoholometrie. Tabelle des Gehalts in Gewichtsprozenten von Alkohol-Wassermischungen nach den Anzeigen des Alkoholometers von Gay-Lussac.* Vf. veröffentlicht eine Tabelle, welche zwischen 0 und 30° von Grad zu Grad für alle Anzeigen des *Alkoholometers von Gay-Lussac* angibt, wieviel kg reiner A. in 100 kg Alkohol-Wassermischung enthalten sind. Es wird hervorgehoben, daß neben der Best. des A. nach Gewichtsprozenten auch die nach

Digitized by Google

Volumprozenten in gewissen Fällen immer von Vorteil sein wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1032—45. Juni.) MEISENHEIMER.

Fernand Repiton, *Nachweis freier Säuren in organischen Flüssigkeiten.* Setzt man zu *Fehlingscher Lösung* (5 ccm) ganz geringe Mengen freie SS. (Mineral- oder organische S.), so wird sie reduziert; ein Tropfen einer $^1/_{10}$-n. Lsg. Milch-, Ameisen-, Citronen-, Essig- oder Schwefelsäure gibt eine starke Rk. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 269—70. 15/7.) DITTRICH.

Georg Th. Matthaiopoulos, *Feststellung des Äquivalentgewichts des Caseins und eine neue Methode zur Bestimmung desselben.* Setzt man zu Milch sehr verd. S., so fällt das Casein aus, während Albumin Salze bildet und in Lsg. bleibt. Natronlauge bei Ggw. von Phenolphthalein neutralisiert in diesem Gemenge das Casein und alle anderen sauer reagierenden Stoffe; wenn man jedoch vorher das Casein abfiltriert, werden nur die letzteren Stoffe neutralisiert. Die Differenz beider Beetst. wird für das Casein verbraucht. Weiß man, wieviel Casein jedem ccm Lauge entspricht, so läßt sich dadurch der Caseingehalt berechnen. Vf. fand, daß 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH im Mittel = 0,11315 g Casein entspricht; das Äquivalentgewicht des Caseins in reinen Salzen mit Basen ist demnach 1131,5, also fast genau so, wie es LAQUEUR und SACKUR (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 193; C. **1903**. I. 39) gefunden hatten (1135). Die Best. des Caseingehalts, der zwischen engeren Grenzen (1,94—4,65%) als das Fett (1,48—6,47%) in Kuhmilch schwankt, dürfte sich daher auch zur Feststellung der *Reinheit von Milch* empfehlen. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 492—501. Aug. Athen. Lab. d. path.-anatom. Inst. d. Nationalen Univ.) DITTRICH.

Emm. Pozzi-Escot, *Reaktion zum qualitativen Nachweis der Saccharose.* Unterschichtet man eine Saccharoselsg. vorsichtig mit konz. H_2SO_4, so entsteht an der Berührungsfläche ein rosagefärbter, oben hellgelber Ring. Die Rk. zeigt noch 0,00005 g Saccharose an, tritt aber auch mit anderen Kohlehydraten (Stärke, Dextrin, Mannit, Milchzucker) ein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1078. Juni. Lima, Peru.) MEISENHEIMER.

J. F. Liverseege, *Die Berechnung von Milchverfälschungen.* Vf. legt der Berechnung folgende Durchschnittswerte zugrunde, für:

	Fettfreie Trockensubstanz	Fett
bei Vollmilch	8,5%	3,5%
bei Zentrifugenmilch	9,0%	0,2%
bei abgerahmter Milch	8,9%	1,0%

Es lag eine Milch vor, die 5,9% fettfreie Trockensubstanz u. 0,7% Fett besaß; zur Berechnung der Teile (in %) Vollmilch (m), Zentrifugenmilch (s) und W. (w), aus denen sie bestand, können die Gleichungen:
1. $0{,}085\,m + 0{,}09\,s = 5{,}9$ — 2. $0{,}035\,m + 0{,}002\,s = 0{,}7$ — 3. $m + s + w = 100$
dienen. Zur Umgehung dieser weitläufigen Rechnung gibt Vf. ein graphisches Verf. an, das unter Zugrundelegung obiger Durchschnittswerte aus dem Verhältnis fettfreie Trockensubstanz: Fett schnell erkennen läßt, aus wieviel Teilen Vollmilch, Zentrifugenmilch (oder abgerahmter Milch) und W. die verfälschte Milchprobe besteht. Für Gemische aus Vollmilch und Zentrifugenmilch oder Vollmilch und abgerahmter Milch steigt dies Verhältnis von 2,43 (8,5 : 3,5) auf 45,00 (9,0 : 0,2), bezw. von 2,43 auf 8,90 (8,9 : 1,0). (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 604—5. 30/6. [12/3.*].) RÜHLE.

L. Vandam, *Verfahren zur Bestimmung von Essenzen in Likören.* Man bringt

Digitized by Google

100 ccm des zu untersuchenden Likörs in einen 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, fügt Bimssteinpulver hinzu, verbindet mit einem Kühler und destilliert 70 ccm in ein graduiertes Glasgefäß von 100 ccm Inhalt ab. Man bestimmt den Alkoholgehalt T des Destillats, fügt $\frac{5000-70\,T}{94}$ ccm A. von 94° G.-L. hinzu und füllt mit W. auf 100 ccm auf. Von der so hergestellten Lsg. nimmt man 25 ccm und fügt vorsichtig so lange W. hinzu, bis eben Trübung entsteht; mittels einer für diesen Zweck aufgestellten Tabelle kann man alsdann aus der zugefügten Wassermenge berechnen, wie viel Essenz in dem untersuchten Likör enthalten war. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 295—98. Juli.) HEUSER.

J. Boes, *Über die Grenzwerte der Samosweine.* Samosnaturweine sind nicht so konzentriert wie die Tokayerweine und werden aus Most von meist nur kurze Zeit an der Sonne getrockneten Trauben hergestellt. Die Gärung wird durch Zusatz von A. unterbrochen. 100 ccm Samoswein enthalten:

Alkohol	11,27—12,19 g	Phosphorsäure (als Anhydrid ber.)	0,023—0,03 g
Gesamtsäure	0,32— 0,33 g	Extrakt	22,42—22,96 g
Asche	0,26— 0,33 g	Invertzucker	19,26—19,45 g

(Apoth.-Ztg. **23**. 539. 25/7.) HÖHN.

C. J. Reichardt, *Arzneimittelharne und Goldlösung.* Es gaben von der Norm abweichende Färbungen (Ausführung vgl. Pharmaz. Ztg. **53**. 58; C. **1908**. I. 681): 1. Beim Kochen: Reine Salicylsäureverbb. 2. Nach längerem Kochen: Salicylsäureverbb., bzgl. Mischungen daraus mit reduzierenden Arzneimitteln. 3. Nach dem Erkalten: Auftretende gefärbte Ndd.: Antifebrin, Antipyrin, Phenacetin. Aus einer beigegebenen Tabelle ist das Weitere ersichtlich. Es geht aus ihr hervor, daß Goldlsg. als Orientierungs- und Vergleichsprobe in der *Harnanalyse* Verwendung finden kann. Erwähnt sei noch, daß Fieberharne im Gegensatz zur FEHLINGschen Lsg. die Goldlsg. nicht reduzieren. (Pharmaz. Ztg. **53**. 582. 22/7. Rußdorf.) HEIDUSCHKA.

E. Scholl, *Über einen Fehler, der den beiden internationalen Analysenmethoden, der alten Filtermethode und der neuen Schüttelmethode, gemeinsam anhaftet.* Vf. weist darauf hin, daß infolge der verschiedenen Art u. Dauer der Filtration durch Wasserverdunstung eine Konzentration der Lsgg. stattfindet, die je nach den Bedingungen des einzelnen Vers. verschieden weit geht u. somit Fehler bei der Best. des Gehalts an Gesamtlöslichem oder Unl. von wechselnder Höhe bedingt. Bei einer Nachprüfung dieser Wahrnehmungen fand PAESSLER, nach Angaben des Vf., nach Filtration einer klaren Lsg. eines sulfithaltigen Extraktes während $^1/_2$ (*a*), 3 (*b*) u. $5^1/_2$ (*c*) Stdn. den Gehalt der Lsg. an Gesamtlöslichem zu 45,7% (*a*), 46,4% (*b*) u. 47,3% (*c*). (Collegium **1908**. 272—75. 25/7. [30/6.] Havre.) RÜHLE.

F. W. Richardson und **J. Leonard Bowen**, *Die Analyse von Terpentinöl.* Zur Prüfung von Terpentinöl auf Verfälschung mit leichten Grenzkohlenwasserstoffen (Petroleum) ist die polarimetrische Unters. ohne Wert, dagegen leistet die Best. des Brechungsvermögens u. der D. wertvolle Hilfe zur Erkennung eines solchen Zusatzes, dessen Höhe durch gebrochene Dest. annähernd festgestellt werden kann. Das Verf. von VÈZES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 896; Journ. Soc. Chem. Ind. **22**. 1106; C. **1903**. II. 916) befriedigte nicht. Die Benutzung von Lösungsmitteln, wie Eg. u. A., gibt keine zuverlässigen Anhalts-

Digitized by Google

punkte, bei ersterem ist der Einfluß der Temp. von großem Einfluß auf die Löslichkeit. Die Jodzahl ist zusammen mit den physikalischen Werten von großer Bedeutung für die Unters. In Übereinstimmung mit Mc Gill (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 847; C. **1907**. II. 1124) ziehen Vff. das Verf. nach Hübl dem nach Hanuš vor. Da Br außer auf Terpentinöl auch auf Petroleum unter Wärmeentw. einwirkt, so benutzen Vff. das $SbCl_3$, das nur mit Terpentinöl, aber nicht mit Petroleum und den hierin vorkommenden Olefinen, unter Wärmeentwicklung reagiert, zum Nachweise einer Verfälschung mit Petroleum. Es wird 1 g feingepulvertes $SbCl_3$ in einem starken Reagensglase mittels eines am unteren Ende geschlossenen Platinröhrchens an den unteren Teilen des Reagensglases in dünner Schicht ausgebreitet. Im Innern des Platinröhrchens befindet sich Hg, in das ein empfindliches Thermometer eintaucht. Dann werden schnell 2 ccm des zu untersuchenden Terpentinöls von derselben Temp., wie sie im Reagensglas herrscht, hinzugefügt, und die Steigerung der Temp. festgestellt; der hierfür gefundene Wert ist der „*Antimontrichloridwert*". Die ganze Vorrichtung ist während des Vers. in ein mit schlechten Wärmeleitern angefülltes Becherglas einzusetzen. Während reines Terpentinöl einen „Antimontrichloridwert" von 47,4° gab, gaben Gemische, von denen 100 Teile 25, 50 u. 75 Teile Petroleum enthielten, solche von entsprechend 32,5°, 18,8° und 10,0°. Es entspricht einer Zunahme der Temp. um 1° oberhalb 15,5° eine Abnahme des Brechungsexponenten im Abbeschen Refraktometer um 0,00048 für Terpentinöl, um 0,00043 für Petroleum und um 0,00045 für Gemische gleicher Teile beider. Ein anderes Terpentinöl gab indes nur einen „Antimontrichloridwert" von 22,8, während seine Jodzahl derjenigen eines Terpentinöls mit einem „$SbCl_3$-Wert" von 47,2 entsprach. Die Polymerisierung durch Behandlung mit kons. H_2SO_4 führt zu keinen brauchbaren Werten; Vff. können sich hierbei den Ergebnissen von Mc Candless (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 981; C. **1904**. II. 1074) nicht anschließen. An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit der genannten Konstanten in Verb. mit gebrochener Dest. zur Erkennung von Verfälschungen des Terpentinöls mit Petroleum dargetan. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 613—16. 30/6. [20/1.*].) Rühle.

J. H. Coste, *Die Prüfung von Terpentinöl und Terpentinölersatzmitteln.* Nach wenigen einleitenden Worten über die Herkunft einiger Terpentin- und Kienöle erörtert Vf. die Methoden zu ihrer Prüfung. Als solche haben sich für Terpentinöl bewährt: Die Best. 1. des spez. Gewichtes ($D.^{15}_{15}$ 0,860—0,871; Temperaturkorrektion für je $\pm 1° = \mp 0{,}00066$); 2. des Brechungsindex (n_D^{20} = 1,4690—1,4720; Temperaturkorrektion für je $\pm 1° = \mp 0{,}00037$); 3. des optischen Drehungsvermögens (dieses gibt wohl Anhalt über die Herkunft des Untersuchungsobjektes, ist sonst aber nur in Gemeinschaft mit anderen Daten verwertbar; meist ist es jetzt bei Terpentinöl geringer als früher); und 4. die fraktionierte Dest. von 100 ccm Öl aus einem Ladenburgschen Fraktionierkolben (Fassungsraum 180 ccm) unter Verwendung eines abgekürzten Thermometers nach Anschütz. Dabei sind die unter 155° sd. Anteile gesondert aufzufangen, und ein etwaiges wss. Destillat ist auf Ameisen- und Essigsäure (von altem Öl herrührend) zu prüfen und das ölige auf optisches Drehungsvermögen u. Brechungsindex und dadurch auf Petrol-KW-stoffe zu untersuchen; gutes amerikanisches Terpentinöl soll keine niedriger als 155° sd. Bestandteile enthalten, zu 70% zwischen 155 und 160° und zu rund 95% zwischen 155 und 180° übergehen. Den Gehalt des Öles an freier S. bestimmt man in 10 ccm nach Verdünnung mit A. mittels $^1/_{10}$-n. Alkali bei Ggw. von Phenolphthalein; er beläuft sich im Durchschnitt auf etwa 0,3% (als Abietinsäure berechnet), entsprechend 0,8—1,0 ccm $^1/_{10}$-n. KOH. Zur Abtrennung von Petrol-KW-stoffen bedient man sich vorteilhaft des Verf. von Armstrong, als qualitative Probe auf

Digitized by Google

Holzterpentinöl ist die von CONRADSON und anderen angegebene Rk. mit wss. schwefliger S. zu empfehlen. Auf Papier gebracht, soll Terpentinöl, ohne Flecken zu hinterlassen, verdunsten. Vergleichende Proben bezüglich Flüchtigkeit stellt man in der Weise an, daß man 0,5—1,0 g in flachen, gleichgestalteten Gefäßen an der Luft stehen läßt und von Zeit zu Zeit den Gewichtsverlust durch Wägung ermittelt; die verschiedenen Ersatzmittel zeigen schnellere Abnahme der Flüchtigkeit als Terpentinöl.

Mit Hilfe dieser Prüfungsmethoden läßt sich jedoch nach Ansicht des Vfs. nur feststellen 1. ob ein Terpentinöl mit Petroleum oder anderen KW-stoffen als Terpenen u. deren Verwandten verfälscht ist; 2. ob es frisch u. von guter Beschaffenheit, oder ob es alt und schlecht aufbewahrt worden ist; 3. ob seine allgemeinen Eigenschaften derartige sind, daß behauptet werden kann, es sei frisch destilliertes amerikanisches (oder französisches) Terpentinöl oder ein zweitklassiges, aber ähnliches Prod.; 4. ob es russisches Terpentinöl ist oder ein ähnliches Gemisch von Terpenen; und 5. ob, abgesehen von seiner sonstigen Beschaffenheit, seine Flüchtigkeit derart ist, daß es sich als Verdünnungsmittel für Farben und Firnisse gut eignet.

Von den in den Handel gebrachten *Terpentinölersatzmitteln* können die besseren, die in Flüchtigkeit dem Terpentinöl ähneln und keinen allzu durchdringenden Geruch haben, an dessen Stelle wohl verwendet werden; eine ganze Anzahl von ihnen erniedrigt jedoch beim Mischen mit Terpentinöl dessen D. und Brechungsindex. Ein vor kurzem vom Vf. geprüftes „synthetisches Terpentinöl" schien ein Abfallprod. von der Darst. künstlichen Camphers zu sein. Vf. teilt die an einer Reihe von untersuchten Terpentinölen und Ersatzmitteln von ihm beobachteten Werte mit. (The Analyst **33**. 219—30. Juni. [6/5.*] Chemical Department. London County Council.) HELLE.

Technische Chemie.

H. T. Barnes, *Temperaturmessung in der Technik.* Vortrag über technische *Pyrometer*. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 661—62. 15/7. [28/2.*] Montreal. Canadian Section.) FRANZ.

P. M. Pritchard, *Notizen über Dampferzeugung.* Vortrag über technische Dampferzeugung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 663—66. 15/7. [8/4.*] Liverpool.) FRANZ.

D. Crispo, *Neue Reaktion zur Erzeugung von Natriumcarbonat.* Entgegen den herrschenden Anschauungen findet zwischen Kreide und Natriummetasilicat Umsetzung statt unter B. von Calciumsilicat u. Soda; eine Rk., die sich höchst wahrscheinlich für eine technische Darst. von „*Silicatsoda*" verwerten läßt. Natriummetasilicat läßt sich durch Erhitzen von Na-Sulfat mit Sand u. Kohle auf dunkle Rotglut gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 292—95. Juli. Antwerpen.) HENLE.

Gustav E. Hartmann, *Der Kalkofen und seine Kontrolle.* Zur Kontrolle der *Kalköfen* empfiehlt Vf. die chemische Analyse der Abzugsgase, welche die ganzen sich im Ofen abspielenden Prozesse zu übersehen gestattet. Nur Systeme, welche mit belgischer Feuerung eingerichtet sind, eignen sich zum Brennen des Kalksteins; die vorteilhafteste Anlage eines Kalkofens wird ausführlich auseinandergesetzt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 387—414. Mährisch-Neustadt.) MEISENHEIMER.

Donald M. Levy, *Eisen, Kohlenstoff und Schwefel.* Der Vf. stellt eine Reihe

Digitized by Google

von Schmelzen her, welche praktisch nur Fe und C (2,73%) und durch Zusatz von reinem Schwefeleisen S-Gehalte bis zu 5% enthielten. Bei Chargen mit einem S-Gehalt über 1% ist die Oberfläche der Schmelze mit einer krystallinischen Sulfidkruste bedeckt, die ihren krystallinischen Charakter auch dem oberen Teil des Metallbades mitteilt u. das zuerst erstarrte Material bildet. Die S-freien Schmelzen waren grau, diejenigen, welche bis zu 0,081% S enthielten, meliert, bei allen S-reicheren war der Bruch weiß u. krystallinisch. Der S ist bis zu einem Gehalt von etwa 0,9% gleichförmig verteilt, oberhalb dieses Prozentsatzes wächst der S-Gehalt nach dem oberen Teile hin, er betrug aber in keinem Falle mehr als 1,4%. Der Rest wurde in der Kruste an der Oberfläche gefunden. Die Sättigungsgrenze an S für 2,73% C haltiges Fe beträgt ungefähr 0,9%. Alle, auch die S-freien Legierungen, waren äußerst spröde; nur Schmelzen, die über 1% S enthielten, zeigten beim Sieben im S-Gehalt der erlangten Prodd. bemerkenswerte Unterschiede. — Die Abkühlungskurve des *Schwefeleisens* zeigt einen deutlichen Haltepunkt bei 1207° (bei Wiedererhitzen 1187°) und einen kleineren bei 977 (972°).

Im übrigen faßt der Vf. seine Schlußfolgerungen dahin zusammen, daß Eisen-Kohlenstoff-Legierungen im wesentlichen eine Eisen-Carbidreihe darstellen, u. das graphithaltige System sich nicht direkt als solches abscheide, sondern aus dem Zerfall des ausgeschiedenen oder ausscheidenden Carbids entsteht. Letzteres ist stabil in Lsg.; frei zerfällt es jedoch schnell, besonders bei hohen Tempp. C kommt im Fe gelöst nur als Carbid vor und scheidet sich als solches aus. — In Si- und Mn-freiem Roheisen kommt der S als FeS vor. S erniedrigt den Schmelzpunkt von Roheisen, d. h. die Temp. des zuerst erstarrenden S-freien Gefügebestandteils (Eisen mit ca. 1,5% C in fester Lsg.—Austenit). Er konz. sich in der Mutterlauge, scheidet sich bei 1130° zusammen und als Bestandteil des Austenit-Cementit-Eutektikums aus unter B. eines ternären Austenit-Cementit-Sulfideutektikums. Die Temp., bei welcher dieses Eutektikum erstarrt, liegt um so niedriger, je mehr der S-Gehalt sich dem Betrage von 0,8% S nähert. — Bei genügend langer Abkühlung pflegen die Komponenten des Eutektikums zusammenzufließen; in S-freiem Fe verläuft dieser Vorgang sehr schnell bei ungefähr 1130°, der entstandene massive Cementit zerfällt bei diesen Tempp., und das Resultat ist graues Eisen. Die Ggw. von Schwefeleisen im Eutektikum ruft zwischenliegende Schichten hervor, die zwar zusammenfließen können, die aber zwischen den Cementitkrystallen Sulfidhäutchen zurücklassen; sie verhindern die Vereinigung und somit den Zerfall des Carbids. — Der Vf. findet keinen Beweis für die Ansicht, daß die chemische Verb. zwischen Fe, C und S die Ursache ist, weshalb S die Lösungsfähigkeit des Fe für C vergrößert, sondern schreibt dies der rein physikalischen oder eher mechanischen Wrkg. des Sulfids zu. (Metallurgie 5. 327—29. 8/6.) BLOCH.

G. D. Bengough und **O. F. Hudson**, *Die Heißbearbeitung von Münzmetall.* II. Teil. (Teil I: Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 43; C. **1908**. I. 994.) In Fortsetzung ihrer Verss. haben Vff. den Einfluß des verschieden langen Abkühlens auf die Eigenschaften des Münzmetalles festgestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 654—58. 15/7. [7/5.*] Birmingham u. Nottingham Section.) FRANZ.

H. Stockmeier, *Chemische Metallbearbeitung und verwandte Zweige.* Bericht über Fortschritte. (Chem.-Ztg. **32**. 743—44. 5/8. 756—58. 5/8. Nürnberg.) BLOCH.

G. Fouquet, *Die Kolloide und die Zuckerfabrikation.* Allgemeine Angaben über die Eigenschaften der Kolloide, ihre Rolle in der Zuckerfabrikation und die möglichen Methoden ihrer Entfernung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1046—57. Juni.) MEISENHEIMER.

Digitized by Google

Joh. Pokorný, *Wie lange muß sich der Saft in der Verdampfstation aufhalten, um auf die gewünschte Konsentration eingedickt worden zu können?* Die Zuckerverluste beim Kochen der Säfte sind um so geringer, je kürzere Zeit sie der Kochtemp. ausgesetzt werden. Vf. berechnet die *Aufenthaltsdauer des Saftes auf der Verdampfstation* an verschiedenen praktischen Beispielen. Dieselbe ist nicht nur von der Konstruktion der Verdampfkörper, sondern auch von dem Verhältnisse des Saftraumes zur Heizfläche abhängig. Ein verlängerter Aufenthalt des Saftes im Verdampfraum wird durch zu hohen Saftstand u. durch den unnötig großen Raum, welcher unter dem unteren Rohrboden bei der vertikalen und zwischen den Rohren bei den liegenden Verdampfapp. vorhanden ist, veranlaßt. Doch ist es modernen Konstruktionen gelungen, diese Mißstände zu beseitigen u. dadurch den Aufenthalt der Säfte in der Verdampfstation u. sonst auch die *Zuckerverluste* auf ein Minimum zu reduzieren. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 359—80.)
MEISENHEIMER.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 741—43. 5/8. 755 bis 756. 8/8.)
BLOCH.

Charles F. Mabery und **J. Howard Mathews**, *Über Viscosität und Schmierfähigkeit.* Vff. berichten zunächst über Bestst. der *Viscosität reiner KW-stoffe* nach der von OSTWALD (OSTWALD-LUTHER, Physiko-Chemische Messungen S. 20) angegebenen Methode. Die nach dieser Methode bei verschiedenen Tempp. ermittelten „spezifischen Viscositäten" (Verhältnis der Viscosität der geprüften Fl. zur Viscosität des W.) sind nicht vergleichbar. Um die bei verschiedenen Tempp. erhaltenen Resultate untereinander vergleichen zu können, müssen sie in absolute Werte umgewandelt werden. Dies geschieht durch Multiplikation mit den bekannten Werten für die Viscosität des W. bei der angewandten Temp. Die Messungen der Vff. wurden bei 20 u. bei 60° ausgeführt. Durch Interpolation und Extrapolation des von THORPE u. RODGER (Ztschr. f. physik. Ch. **14**. 361; C. **94**. I. 810) angegebenen Wertes wurden die Werte $\eta = 0{,}01007$ bei 20° u. $\eta = 0{,}004625$ bei 60° ermittelt, wo η den Viscositätskoeffizienten in absoluten Einheiten, d. h. Dynen pro qcm bezeichnet. Es wurden gefunden:

KW-stoff	Kp.	D.	Spez. Viscosität	KW-stoff	Kp.	D.	Spez. Viscosität
C_7H_{16}	98—100°	0,724	0,51	$C_{12}H_{26}$	212—214°	0,769	1,49
C_8H_{18}	125°	0,735	0,60		$Kp._{80}$		
$C_{10}H_{22}$ [1])	172—173°	0,747	0,96	$C_{15}H_{32}$	158—159°	0,793	2,79
$C_{10}H_{22}$	174—175°	0,753	0,95	$C_{15}H_{32}$ [1])	155—158°	0,796	2,75
$C_{10}H_{22}$	163°	0,745	0,89	$C_{16}H_{34}$	174—175°	0,799	3,35
$C_{12}H_{26}$ [1])	209—210°	0,762	1,25	$C_{18}H_{38}$	199—200°	0,813	5,97

[1]) annähernde Zus.

Wie die Zahlen zeigen, steigt die Viscosität in unregelmäßiger Weise für die jedesmalige Zunahme um CH_2. Die Änderung ist größer bei steigendem Mol.-Gew. Daß das Verhältnis C:H die Viscosität wesentlich beeinflußt, zeigte sich noch deutlicher beim Vergleich der Werte von bei gleicher Temp. sd. KW-stoffen verschiedener Reihen. Ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n+2} ($Kp._{80}$ 294—296°, D. 0,781) hatte (bei 60°) die spez. Viscosität 10,88, während ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n-2} ($Kp._{80}$ 294—296°, D. 0,841) die spez. Viscosität 21,23 aufwies. Ein anderer KW-stoff der Reihe C_nH_{2n+2} ($Kp._{80}$ 274—276°, D. 0,775) hatte bei 60° die spez. Viscosität 8,51, ein KW-stoff der Reihe C_nH_{2n} ($Kp._{80}$ 274—276°, D. 0,835) dagegen die spez.

Digitized by Google

Viscosität 15,63. Sowohl Viscosität als D. steigen demnach mit fallendem H-Gehalt. Es muß angenommen werden, daß bei den Paraffin-KW-stoffen C_nH_{2n+2}, die eine offene Kette besitzen, der Druck der inneren Kräfte, von denen die Viscosität abhängt, ein anderer ist, als bei den Gliedern der anderen Reihen, in denen eine cyclische Struktur, und zwar entweder kondensierte Benzol- oder kondensierte Methylenringe angenommen werden müssen. Dem entspricht, daß die Paraffin-KW-stoffe nur geringen Wert als Schmiermittel besitzen. Mischt man KW-stoffe verschiedener Reihen, miteinander, so zeigt sich, daß durch den Paraffin-KW-stoff bei unmerklicher Veränderung der D. die Viscosität wesentlich verringert wird.

Die für die Bewertung von Schmiermitteln vorgeschlagenen Normen beruhen auf den physikalischen Eigenschaften, und zwar besonders auf D. und Viscosität. Sowohl D., als auch Viscosität sind jedoch nur maßgebend, wenn Herkunft u. Zus. des Öles bekannt sind, und die Viscosität eingehender durch Reibungsproben an Lagern unter solchen Bedingungen erprobt wird, daß der Verhalten des Öles beim Gebrauch erkennbar ist. Haltbarkeitsproben, die von den Vff. mit Hilfe einer für diesen Zweck konstruierten Reibungsmaschine ausgeführt worden sind, zeigen, daß reine Mineralöle eine größere Schmierfähigkeit besitzen, als die als Zylinderöle gebräuchlichen Gemische aus Mineral- und vegetabilischen Ölen. Von den verschiedenen KW-stoffen des Petroleums, aus denen Schmieröle dargestellt werden, haben, wie schon erwähnt, die der Reihe C_nH_{2n+2} nur geringen Wert als Schmiermittel. Schmieröle aus Pennsylvania-Petroleum bestehen zum größten Teil aus KW-stoffen der Reihen C_nH_{2n} u. C_nH_{2n-2}. Die dickeren Öle enthalten hauptsächlich KW-stoffe der Reihen C_nH_{2n-2} u. C_nH_{2n-4}. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 992—1001. Juni. Cleveland. Ohio. Chem. Lab. of Case School of Applied Science.) ALEXANDER.

Chauvin, Joulin und **Canu**, *Die Zusammensetzung einiger Fruchtsäfte und alkoholischer Fruchtextrakte, die zur Herstellung von Konfitüren, Sirupen und Likören verwendet werden.* Durch eingehende Unters. von Fruchtsäften, die auf die übliche Weise gewonnen waren, und von alkoh. Fruchtextrakten versuchten Vff. Normen aufzustellen, mit deren Hilfe Fälschungen nachweisbar sind. Die alkoh. Extrakte wurden durch 2monatliche Maceration von 0,5 kg Frucht mit 1 l 85%igem A. erhalten. Es wurden nachstehende Früchte untersucht: schwarze, rote und weiße Johannisbeeren, Kirschen, Reine-Clauden, Mirabellen, Quitten, Erdbeeren, Himbeeren, Pflaumen, Birnen u. Äpfel. Die Unterss. erstreckten sich auf D., Alkoholgehalt, Extraktgehalt, Farbe, flüchtige Fettsäuren (auf Essigsäure berechnet). Aldehydgehalt, Furfurol. Ä. (als Essigäther berechnet). Höhere Alkohole (als Isobutylalkohol berechnet). Es wurden ferner bestimmt: Gesamtacidität, Aschengehalt, P_2O_5-Gehalt. Die polarimetrische Ablenkung, der Rohrzucker-, Traubenzucker- und Invertzuckergehalt.

Vff. konnten feststellen, daß die polarimetrischen Ablenkungen immer negativ sind, mit Ausnahme des alkoh. Extraktes von Sauerkirschen und des Saftes von Reine-Clauden und Aprikosen. Die Jodabsorptionsfähigkeit bietet keine guten Anhaltspunkte. Nach dem Verdampfen der alkoh. Extrakte und Aufnahme des Rückstandes in W. bewirkt Bleiessig eine Fällung, deren Farbe der Natur der Frucht entspricht. Das Filtrat ist immer gelbbraun, wie verd. Eisenchloridlsg. gefärbt. Mit Ausnahme der Johannisbeeren, Reine-Clauden, Mirabellen, Pflaumen, Birnen und Äpfel, welche Citronensäure enthalten, besteht in den Früchten die S. aus Weinsäure. Invertzucker herrscht von den Zuckern vor. Glucose ist in den Fruchtsäften nicht enthalten, nur Spuren von reduzierendem Zucker sind in den alkoh. Extrakten vorhanden. Der Aschengehalt, die l. Asche, der P_2O_5-Gehalt bieten wichtige Anhaltspunkte. Auch die Best. der Farbstoffe bietet Handhaben, um

Digitized by Google

Fälschungen zu entdecken. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 449—53. Juli. Städtisches Chem. Lab.) BRAHM.

George F. Jaubert, *Photographie in Farben.* Bericht über die Lösung dieses Problems. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 265—72. 12/7. 275—84. 27/7.) BLOCH.

Lüppo-Cramer, *Über die einfachste Herstellungsmethode der Carey Lea*schen *Photohaloide.* Da die CAREY LEAschen Photosalze mit kolloidem Silber „angefärbte" Normalhaloide (cf. Vf., Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 103; C. **1908**. I. 93) sind, lassen sie sich am einfachsten synthetisch aus den Komponenten herstellen. — Silberhaloidgel wird mit kolloidem Ag erwärmt und der Ag-Überschuß mit HNO_3 entfernt. — Überschüssiges $AgNO_3$ enthaltendes Halogensilber wird mit einem, das Haloid nicht angreifenden Reduktionsmittel (z. B. Citrate und Tartrate des Fe; Tannin, Gallussäure, Formaldehyd bei Ggw. von Soda; Natriumhypophosphit) behandelt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **2**. 360—61. Juni Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) GROSCHUFF.

Karl Schinzel, *Methoden der Katachromie.* Vf. erläutert das von ihm (beschrieben 1905 in seiner österreichischen Patentbeschreibung) in der *Farbenphotographie* zuerst zur Anwendung gebrachte Prinzip der Katachromie, nach welchem die Lichtstrahlen durch (über-, neben- oder neben- und übergeordnete) Teilchen von Halogensilber, welche durch Anfärben mit drei verschiedenen Farben (Gelb, Blaugrün, Purpur), resp. durch entsprechende Färbung des das einzelne Teilchen umgebenden Mediums für Blauviolett, Orange, bezw. Grün empfindlich gemacht worden sind, analysiert werden u. das farbige (Negativ-)Bild unter Benutzung der bereits in der Aufnahmeplatte enthaltenen Farbsubstanz entwickelt wird (z. B. durch Behandeln mit Dichromat wird die die ausgeschiedenen Silberteilchen umgebende Gelatine gegerbt u. dadurch auch der in derselben vorhandene Farbstoff unl.). Interessenten müssen bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Chem.-*Ztg.* **32**. 665—68. 11/7.) GROSCHUFF.

Paul Jeancard und **Conrad Satie**, *Riechstoffe.* Bericht über den Stand im Jahre 1907. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 174—81. 17/5.) BLOCH.

S. W. Parr und **W. F. Wheeler**, *Die Verschlechterung von Kohlen.* Vff. berichten über Unterss., aus denen hervorgeht, daß Kohlen Verschlechterungen erleiden können, die nicht auf Verwitterungsprozesse, sondern lediglich auf den Umstand zurückzuführen sind, daß das Material den Einflüssen entzogen wird, die im Flöz vorhanden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1027—33. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

L. E. Andés, *Lederappreturen.* Zur Darst. von Lederappreturen dient vor allem *Schellack*, meist Rubinschellack A.C., unter Zusatz von Seife, arabischem Gummi, Leim, Gelatine, Zucker, Sirup, Glycerin; diese Stoffe sollen teils den Glanz erhöhen, teils der Appretur besondere Eigenschaften geben. Diese Zusätze dürfen weder den Schellack ausscheiden, noch von ihm oder von dem zur Lsg. verwendeten Alkalisalz ausgeschieden werden. Die beste Lederappretur ist immer die reine Schellacklsg. Bei der Bereitung der Appreturen ist zu achten: a) auf die vollständige Beseitigung des im Schellack enthaltenen Wachses; b) auf die Art des verwendeten Alkalis (Alkalien, Carbonate, Borax) u. c) auf den Farbstoff, das Nigrosin, das unbedingt alkalibeständig sein muß. Vf. bespricht diese einzelnen Punkte, doch

Digitized by Google

muß diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. Die besondere Güte gewisser Lederappreturen ist nach Vf. nicht auf besondere Zusätze zu diesen, sondern lediglich auf das als Lösungsmittel für den Schellack verwendete Ätzkali zurückzuführen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 192—93. August.) ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 200931 vom 11/10. 1907. [3/8. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 186630 vom 24/2. 1906; vgl. früheres Zus.-Pat. 192156; C. 1908. I. 315.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilicaten oder künstlichen Zeolithen.* Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß man beim Schmelzprozeß des Verf. des Hauptpatents das Alkalicarbonat, bezw. die Soda vorteilhaft durch ein Gemisch von Natriumsulfat und Kohle ersetzen kann. Während des Schmelzens findet dann zunächst B. von Schwefelnatrium statt, das sich weiter mit der Kieselsäure zu Natriumsilicat umsetzt. Die Verwendung des genannten Gemisches bietet neben der Verringerung der Gestehungskosten noch den Vorteil einer geringeren Abnutzung der Wandungen der für den Schmelzprozeß benutzten Gefäße.

Kl. 12m. Nr. 200987 vom 19/12. 1907. [4/8. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158950 vom 31/5. 1903; vgl. C. 1905. I 907.)

Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd.* Um bei dem Verf. des Hauptpatents unter Umständen erfolgende Explosionen zu verhindern, wird dasselbe nun in der Weise ausgeführt, daß das durch ein Bindemittel plastisch gemachte und in Stäbe oder Stränge gepreßte Gemenge von Bariumoxyd oder Bariumcarbonat mit Bariumnitrat allmählich in den Reaktionsraum eingeführt wird; hierdurch wird ein fortlaufender Betrieb ermöglicht, u. die Menge der jeweilig in Rk. zu bringenden M. kann genau reguliert werden. Statt die M. in Gestalt eines fortlaufenden zusammenhängenden Stabes oder Stranges in den Reaktionsraum einzuführen, kann der Strang auch in einzelne Stücke zerlegt werden, die aneinandergereiht einen Strang bilden und die kontinuierlich nacheinander in den Reaktionsraum hineingeschoben werden. Durch die Unterteilung des Stranges erhält die in den Reaktionsraum eingeführte Masse größere Beweglichkeit, da die einzelnen Glieder des Stranges im Reaktionsraum sich leicht von den nachfolgenden Gliedern trennen u. zu einem Haufen schichten.

Kl. 12o. Nr. 200593 vom 29/9. 1906. [22/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 200200 vom 14/8. 1906; früheres Zus.-Pat. 200428; vgl. S. 656.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.* Bei dem Verf. der Patente 200200 u. 200428 werden Methylthiosalicylsäure, deren Salze oder Ester unter der Einw. gewisser alkal. Kondensationsmittel bei höherer Temp. in *3-Oxy(1)thionaphthen* (*Thioindoxyl*) übergeführt. Neuere Verss. haben nun gezeigt, daß die Oxythionaphthenbildung in Ggw. von Alkalimetallen ganz besonders glatt verläuft. Da indessen die Einw. der freien Alkalimetalle auf die *Methylthiosalicylsäure*, bezw. deren Derivate derart heftig verläuft, daß teilweise Zerstörung des organischen Materials eintritt, so empfiehlt es sich, Verdünnungsmittel hinzuzufügen, z. B. kaustische Alkalien, und

Digitized by Google

die *Alkalimetalle* in Form von Legierungen, z. B. Bleinatrium oder Amalgamen zur Anwendung zu bringen.

Kl. 12o. Nr. 200915 vom 12/12. 1905. [31/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 193177 vom 19/3. 1905; vgl. C. 1908. I. 686.)

Albert Hesse, Wilmersdorf bei Berlin, *Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat.* Die weitere Bearbeitung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens hat ergeben, daß man das *Pinenchlorhydrat* mit dem *Magnesium* auch in der Weise zur Rk. bringen kann, daß man die Lsg. irgendeines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids zu einer Mischung von Magnesium mit einer Lsg. des Pinenchlorhydrats hinzugibt. Als solche Magnesiumverbb. haben sich bewährt: Bromäthylmagnesium, Jodäthylmagnesium, Benzylchloridmagnesium, Jodmethylmagnesium, Bornyljodidmagnesium etc. Die erwähnte Bornyljodidmagnesiumverb. entsteht anscheinend auch, wenn man größere Mengen Jod (etwa 10 bis 15% vom Gewicht des Pinenchlorhydrats) zu einer ätherischen Lsg. von Pinenchlorhydrat in Ggw. von Magnesium gibt und die entstehende Mischung erhitzt. Man kann deshalb auch so verfahren, daß man einen Teil der Lsg. des mit dem Magnesium in Rk. zu bringenden Pinenchlorhydrats mit relativ großen Mengen Jod versetzt und erhitzt, dann den Rest der Lsg. des Pinenchlorhydrats hinzugefügt u. das gesamte Gemisch eventuell zur Vollendung der Rk. erhitzt. Mit Zusatz geringer Mengen Jod zur gesamten Reaktionsmischung kommt man nicht zum Ziel; das Pinenchlorhydrat wird dann fast unverändert zurückgewonnen.

Kl. 12o. Nr. 201058 vom 24/12. 1905. [6/8. 1908].

Metzner & Otto, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen.* Das Verf. zur Darst. von *Veilchenriechstoffen* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Halogenaceton oder Homologe und *Citral* oder Homologe oder *Citronellal* bei Ggw. von Magnesium, Zink, Calcium, Barium oder Strontium und von dissociierenden Agenzien aufeinander einwirken läßt, das Reaktionsprod. mit sauren Mitteln behandelt und die gebildeten Riechstoffe durch Fraktionieren im Vakuum isoliert. Nach einem in der Patentschrift angegebenen Beispiel gewinnt man aus *Citral* und *Chloraceton* ein Prod. vom $Kp._{15}$ 160°, das bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure einen Veilchenriechstoff vom $Kp._{20}$ 135—155° liefert.

Kl. 12o. Nr. 200916 vom 3/12. 1905. [31/7. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163316 vom 4/9. 1901; vgl. C. 1905. II. 1301.)

Leonhard Lederer, Sulzbach, Oberpfalz, *Verfahren zur Acetylierung von Cellulose.* Nach dem Verf. des Hauptpat. behandelt man die *Cellulose* zunächst mit schwefelsäurehaltigem Eg. und läßt alsdann Essigsäureanhydrid einwirken. Man erhält hierbei essigsaure Lsgg. von *Acetylcellulose*, aus welchen die Reaktionsprodd. erst abgeschieden werden müssen. Man kann dies umgehen und die Acetate sofort in fester Form erhalten, wenn man den erwähnten Acetylierungsprozeß in Ggw. von *Tetrachlorkohlenstoff* ausführt, der im Gegensatz zu Essigsäure, Chloroform und Tetrachloräthan die Acetylcellulose nicht auflöst. Nach beendeter Einw. wird die acetylierte Cellulose, welche die Struktur des Ausgangsmaterials besitzt, durch Pressen oder Schleudern von der flüssigen Masse getrennt und in bekannter Weise entsäuert.

Kl. 17c. Nr. 201145 vom 11/2. 1908. [10/8. 1908].

Richard Stetefeld, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Erzeugung homogener, fester Kältemischungen.* Das Verf. bezweckt die Herst. homogener, fester Kältemischungen, d. h. also, ein *Eis* durch Ausfrieren von Lsgg. zu erzeugen,

Digitized by Google

welches beim Wiederauftauen eine Kälte bei Tempp. unter 0° und bei praktisch bedeutungslosen Temperaturschwankungen, wodurch die Konservierung von Nahrungsmitteln bedingt ist, abgibt und eine genügend trockene Kühlluft erzeugt. Zu diesem Zweck zwingt man die zu verwendende Lsg. (von Salzen, von Spiritus, von Glycerin usw. in W.), innerhalb derjenigen Temperaturgrenzen völlig auszufrieren, welche für die spätere praktische Verwendung zu Kühlzwecken als erwiesen brauchbar gelten; hierzu werden die Lagg. in Gefäßen, welche pro Volumeneinheit des Inhaltes 40 oder mehr Kühlflächeneinheiten besitzen, bei um mindestens 5° unter dem Gefrierpunkt der Lsg. liegenden Generatortempp. ausgefroren.

Kl. 17g. Nr. 201066 vom 23/10. 1907. [7/8. 1908].

Hugo Erdmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Abscheidung des Stickstoffs aus Gasgemischen.* Diese *Trennung des Stickstoffs besonders vom Sauerstoff* beruht auf der Tatsache, daß Stickstoff verhältnismäßig leicht fest wird u. erst bei —210° wieder schmilzt, während fl. Sauerstoff noch bei —233° fl. bleibt; dabei ist die Krystallisationskraft des Stickstoffs eine ganz außerordentliche; bei Abkühlung des fl. Stickstoffs auf unter —214° bilden sich prachtvolle Krystalle, von denen sich die Mutterlauge sehr leicht durch Abgießen trennen läßt u. die beim Schmelzen u. Wiedervergasen ein *Stickgas von absoluter Reinheit* liefern. Die Temperaturerniedrigung des fl. Stickstoffs erreicht man dabei bequem z. B. dadurch, daß man *verflüssigte Luft* in ein Vakuum von etwa 10 mm Quecksilber bringt; durch Verdunstungskälte erniedrigt sich die Temp. der Fl. bald auf etwa —220°, und nun beginnt die *Krystallisation des Stickstoffs.* Noch größer wird die Ausbeute an krystallisiertem Stickstoff, wenn man von stickstoffreicherem Gasrohmaterial ausgeht, als es die gewöhnliche atmosphärische Luft ist, z. B. von den *Abgasen der gebräuchlichen Luftverflüssigungsmaschinen* oder von den *Abgasen des* WELDONschen *Prozesses.*

Kl. 18a. Nr. 201178 vom 3/5. 1905. [12/8. 1908].

Otto Thiel, Landstuhl, Rheinpf., *Verfahren zur Gewinnung von Eisen im Herdofen durch Reduktion von flüssigen, auf einem gleichfalls flüssigen Eisenbade schwimmenden Erzen mittels festen Kohlenstoffs.* Dieses Verf. besteht darin, daß der zur Reduktion dienende feste Kohlenstoff (Koks, Anthracit u. dergl.) in die auf einem fl. Eisenbade schwimmende, aus dem Eisenerz u. Kalk erschmolzene Schlacke allmählich und in der Weise eingeführt wird, daß eine Kohlung des reduzierten, in das Eisenbad aufgenommenen Eisens möglichst vermieden wird, und zwar so lange, bis die Schlacke nur noch wenig Eisen enthält, da die Reduktion anderer Verbb., wie SiO_2, P_2O_5 etc. so lange nicht eintritt, als noch Eisenoxyde vorhanden sind. Vorteilhaft bedient man sich dabei eines Kippofens, welcher seitliche Öffnungen oder Behälter zur Einführung des Kokspulvers etc. besitzt; durch letztere, bezw. aus letzteren wird, bei geeigneter Stellung des Ofens, der feste Kohlenstoff so in die fl. Schlacke eingeführt, daß er nicht mit dem fl. Eisenbade in Berührung kommt. Das ausgefällte (reduzierte) Eisen wird dann sofort von dem darunter befindlichen, fl. Eisenbade aufgenommen.

Kl. 21h. Nr. 201180 vom 6/2. 1906. [6/8. 1908].

Anson Gardner Betts, Troy, V. St. A., *Elektrischer Ofen mit Zirkulation des vom Strom durchflossenen, flüssigen Heizwiderstandes.* Bei diesem *elektrischen Ofen* wird die *Zirkulation des fl. Heizleiters* durch ein *magnetisches Feld*, wie dies z. B. in elektrolytischen App. für die Zirkulation der fl. Elektrode bekannt ist, bewirkt, welches zum Heizstrom nicht in diesen bedingender Beziehung steht. Hierdurch wird eine besonders gleichförmige Zirkulation erzielt und gleichzeitig die Möglichkeit geboten, die Geschwindigkeit der Bewegung jeden Augenblick zu ändern, indem

Digitized by Google

man den elektrischen Strom, durch welchen der Magnet erregt wird, und damit zugleich das wirksame magnetische Feld ändert. Dieses trägt auch noch selbst dazu bei, das Material zu erhitzen, wodurch der Nutzeffekt des Ofens sich besonders günstig stellt. Wegen der besonderen Konstruktion des Ofens vgl. die Patentschrift.

Kl. 22c. Nr. 201149 vom 22/1. 1907. [11/8. 1908].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Verfahren zur Darstellung eines dem Pyrogallol entsprechenden Gallocyanins.* Zu demselben, dem Pyrogallol entsprechenden Gallocyanin wie nach Pat. 192971 (vgl. C. 1908. I. 573) gelangt man, wenn man 1 Mol. *Gallocyaninchlorhydrat*, wie es durch Einw. von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure erhalten wird, in Wasser mit $^1/_{10}$ bis 0,25 Mol. eines Alkalis, wie Ätznatron oder Soda, in einem Druckgefäß auf 90—120° erhitzt, bis keine weitere Drucksteigerung mehr zu konstatieren ist, d. h. die Carboxylgruppe der Gallussäure abgespalten worden ist. Unter diesen Bedingungen verliert z. B. das $^1/_{10}$ Mol. Gallocyaninbase, das sich gebildet hat, seine Kohlensäure, wird basischer und entzieht dem noch vorhandenen Gallocyaninchlorhydrat $^1/_{10}$ Mol. Salzsäure, bildet neuerdings $^1/_{10}$ Mol. Gallocyaninbase, das wiederum seine Kohlensäure verliert etc., so daß zur Umwandlung von 1 Mol. des gewöhnlichen Gallocyaninchlorhydrats in Pyrogallol-Gallocyanin es nicht erforderlich ist, 1 Mol. Alkali zuzusetzen. Der durch Aussalzen erhaltene Farbstoff ist in einer wss. Sodalsg. unl., löst sich dagegen in Salzsäure von 20° Bé. mit rein blauer Färbung und liefert in der Druckerei etwas rötlichere Nuancen als das gewöhnliche Gallocyanin, von welchem er abgeleitet ist.

Kl. 22f. Nr. 200998 vom 3/6. 1906. [4/8. 1908].

Henry William de Stucklé, Dieuze i. E., *Verfahren, um Produkte, welche ganz oder teilweise aus gefälltem hydratwasserhaltigen Schwefelzink bestehen, licht- und wetterbeständig zu machen.* Um durch Fällung gewonnenes, Hydratwasser enthaltendes *Schwefelzink* oder Mischfarben, die aus diesem durch nachträgliches Vermischen mit anderen Pigmenten hergestellt oder durch Fällung aus alkalischen Zinklaugen erhalten sind, lichtunempfindlich zu machen, wird das Schwefelzink bis auf einen das Verhältnis von 1 Mol. Hydratwasser zu 5 Mol. Zinksulfid nicht übersteigenden Wassergehalt entwässert, ohne jedoch das W. vollständig auszutreiben.

Kl. 22h. Nr. 200919 vom 13/7. 1907. [31/7. 1908].

Max Fehringer, Fürth i. B., *Verfahren zur Herstellung klaren Harz-Caseinlacks.* Das Verf. besteht darin, daß man *alkoholisch-ammoniakalische Harz-Caseinlösungen* einige Zeit unter 0° abkühlt und die dabei entstehende klare Flüssigkeitsschicht von der trüben Schicht trennt.

Kl. 26d. Nr. 200999 vom 9/12. 1905. [4/8. 1908.]

Karl Kugel, Werdohl i. W., *Verfahren, Generatorgas gewöhnlicher Zusammensetzung in ein Gas umzuwandeln, welches auch bei Glühhitze keine oxydierenden Wirkungen ausübt.* Beim Erhitzen von Generatorgas entstehen in demselben, durch Verb. des etwa vorhandenen Sauerstoffs mit Wasserstoff u. durch Verb. des letzteren mit CO_2 Wasserdämpfe, welche das Gas zu gewissen Zwecken, z. B. bei dem Glühofen für Eisen (Pat. 150470) untauchlich machen. Um nun *Generatorgas sozusagen glühsicher zu machen*, wird es nun einer Glühhitze, z. B. durch die Feuerung des vorgenannten Glühofens, von annähernd der späteren Verwendungstemperatur oder von noch höheren Graden ausgesetzt und das dabei gebildete W. durch Trocknen des Gases entfernt.

Digitized by Google

Kl. 26d. Nr. 201001 vom 21/9. 1907. [4/8. 1908.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 182084 vom 1/5. 1906, vgl. C. 1907. II. 958.)

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr., *Verfahren zur Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin weiter ausgebildet, daß der alkalischen oder ammoniakalischen Waschflüssigkeit der bei der Behandlung der gesättigten Waschflüssigkeit mit verd. S. abgeschiedene, zum größten Teil aus *Schwefel-* und *Rhodankupfer* bestehende Nd. als Kupferverb. wieder zugesetzt wird, wodurch die Beschaffungskosten neuer Kupfermengen vermieden werden.

Kl. 39b. Nr. 200952 vom 9/9. 1906. [4/8. 1908].

Benjamin Sauton, Paris, *Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Massen unter Verwendung von Gelatine, Glycerin und von Formaldehyd entwickelnden festen Körpern.* Das Verf. zur Herstellung dieses *Kautschukersatzes* besteht darin, daß man *Trioxymethylen* oder andere *Formaldehyd abspaltende Substanzen* mit *pulverförmigen Oxydationsmitteln*, beispielsweise *Superoxyden*, innig mischt und diese Mischung mit der *Glyceringelatine* vereinigt. Durch den Zusatz des pulverförmigen Oxydationsmittels in Verb. mit den festen Formaldehyd entwickelnden Substanzen soll die M. möglichst schnell in den wasserunlöslichen Zustand übergeführt werden.

Kl. 39b. Nr. 201016 vom 9/8. 1907. [4/8. 1908].

Rudolf Heufeld, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes aus Leim, Glycerin und Chromsalzen.* Zur Herst. dieses *Kautschukersatzes* werden dem *Chromleim, Bleipflaster* und gegebenenfalls *Tragant, Gummiharz*, mittels SS. *pergamentierte Cellulosefasern* (Gewebe), *Pflanzenbalsame*, wie *Storax, Tolubalsam, Copaivabalsam* und *Wasserglas* zugesetzt, um *elastische Chromleimmassen* von erhöhter Zugfestigkeit, Zähigkeit und Elastizität zu erhalten.

Kl. 39b. Nr. 201121 vom 22/3. 1907. [6/8. 1908].

Julius Fölsing, Offenbach a. M., *Verfahren zum Bleichen von Rohkautschuk.* Bei diesem Verf., mittels dessen eine weitergehende Bleichung als bei der bekannten Behandlung mit Chlor erzielt werden soll, wird der Rohkautschuk mit den bekannten *Kautschuklösungsmitteln*, z. B. Bzl., Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlf. u. dgl. aufgenommen und die erhaltene Lsg. mit *wss. schwefliger S.* oder *Lsgg. von Sulfiten* in W. im Vakuum so lange erhitzt, bis das Kautschuklösungsmittel verdampft ist. Der gebleichte, auf der wss. Lsg. schwimmende Kautschuk wird dann weiter verarbeitet.

Kl. 40a. Nr. 201082 vom 15/6. 1906. [6/8. 1908].

The Castner Kellner Alkali Company limited, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von in feinster Verteilung in W. angerührten sulfidischen Mischerzen mit Chlor unter Vermittlung von Chlormetallverbindungen, die verschieden hohe Chlorstufen zu bilden vermögen.* Um dieses bekannte Verf. in ununterbrochenem Betriebe ausführen zu können, findet nun bei der Laugung ein ununterbrochener Kreislauf der Lauge statt, indem diese unmittelbar nach der Einw. auf das Erz außerhalb des Behälters, z. B. in einem Berieselungsturm, durch Chlor aufgefrischt u. sofort wieder in den Behälter zu erneuter Laugung zurückgeführt wird; dabei wird der an die Oberfläche der fl. Reaktionsmasse steigende, in Freiheit gesetzte Schwefel regelmäßig entfernt, um die B. von Schwefelverbb. zu verhüten. Durch die dauernde Auffrischung der Lauge mit Chlor wird eine unmittelbare Einw. des Chlors auf das Erz oder den Schwefelschaum verhindert.

Digitized by Google

Kl. 40c. Nr. 200953 vom 3/5. 1906. [3/8. 1908].

Emil Günther und **Rudolf Franke**, Eisleben, *Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Elektrolyse von Kupfernickelstein abfallenden faulen Laugen.* Die abgesetzten Bäderlaugen der genannten Art halten in der Hauptsache Nickelsulfat, Kupfersulfat, freie Schwefelsäure, wenig Eisensulfat u. andere Verunreinigungen; um dieselben nutzbar zu machen, werden sie nun mit den gerösteten *Anodenschlämmen* oder mit *Nickeloxydul* versetzt; man erhält die entsprechenden Vitriole, die durch fraktionierte Krystallisation und auf chemischem Wege getrennt werden unter Gewinnung von *Zementsilber* und reinem *Kupfer-* u. *Nickelvitriol*; da die Anodenschlämme zur Aufarbeitung der gesamten fallenden *faulen Laugen* nicht ausreichen, so wird an Stelle der Schlämme, nach Abscheidung des Kupfers durch Einengung u. Krystallisation und folgende Elektrolyse mit unl. Anoden, Nickeloxydul zur Neutralisierung der Lauge verwendet.

Kl. 40c. Nr. 201017 vom 5/9. 1907. [4/8. 1908].

Charles Tobias Knipp, Urbana (Ill., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Metallen mittels elektrischer Erhitzung.* Während bisher bei diesem Verf. die Verunreigungen der Metalle verdampft wurden, wird nun durch einen zwischen zwei räumlich getrennt und isoliert voneinander gehaltenen Teilen des zu reinigenden Metalles gebildeten Lichtbogen eine Verdampfung des zu reinigenden Metalles unter Luftleere so bewirkt, daß das verdampfte Metall kondensiert werden kann.

Kl. 40c. Nr. 201018 vom 8/9. 1907. [4/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194528 vom 29/7. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1123.)

Hugo Sackur, Berlin, *Abänderung der durch Pat. 194528 geschützten Elektrolysiertrommel für die anodische Behandlung fester Stoffe, insbesondere für metallurgische Zwecke.* Die durch das Hauptpat. geschützte Elektrolysiertrommel soll nun auch für die anodische Behandlung, insbesondere für metallurgische Zwecke verwendet werden; zu dem Zweck ist die den Anoden- vom Kathodenraum trennende Wand (*Diaphragma*) herausnehmbar gemacht.

Kl. 42l. Nr. 201048 vom 4/7. 1907. [4/8. 1908].

Rudolf Garternicht, Darmstadt, und **Theodor Garternicht**, Cöthen, Anhalt, *Vorrichtung zum selbsttätigen Ansaugen von Gasgemischen und Verdrängen derselben in ein Absorptions- und Sammelgefäß.* Die Vorrichtung bezweckt, in kurzen Zeitabschnitten gleiche Mengen eines Gasgemisches selbsttätig anzusaugen und durch eine Absorptionsflüssigkeit zu drücken, in welcher ein Bestandteil des Gemisches durch Absorption zurückgehalten wird; dabei werden nun die Ventile zum Einlassen der Betriebsflüssigkeit, Einlassen des Gases und Auslassen der Betriebsflüssigkeit durch einen Schwimmer gesteuert, welcher durch einen Überlauf des Meßgefäßes in Tätigkeit gesetzt wird.

Kl. 57b. Nr. 201168 vom 31/8. 1907. [11/8. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines in Pulverform haltbaren Kupferbromid-Verstärkers.* Das als Verstärker benutzte Kupferbromid ist zerfließlich und daher wenig handlich; ein in Pulverform haltbarer *Kupferbromid-Verstärker* wird erhalten, wenn man der 2 Mol. entsprechenden Menge pulverisierten *Bromalkalis* die mindestens einem Mol. entsprechende Menge *entwässerten* u. gepulverten *Kupfervitriols* zusetzt.

Kl. 80b. Nr. 200828 vom 5/3. 1904. [28/7. 1908].

General Cement Company lim., London, *Verfahren zur Herstellung von*

Digitized by Google

Schlackenzement. Schlackenzement wird erhalten, wenn man „*Hüttenmehl*", d. h. das Zerrieselungsprod. hochkalkiger Silicatmassen, bezw. an der Luft zerfallene Schlacke, mit *Kalk-basischer, glasiger Schlacke (wasser- oder luftgranulierter,* also *schnell abgekühlter glasiger Hochofenschlacke)* zu etwa 50% vermahlt. Je mehr glasige Schlacke in der Mischung enthalten ist, desto größer ist die Erhärtungsfähigkeit des gewonnenen Zements. Die Güte desselben hängt ganz wesentlich von der Feinheit der Mahlung ab. Je inniger das Hüttenmehl mit den inaktiven Schlackenarten gemischt wird, u. je feiner die Mischung gemahlen ist, desto höhere Festigkeiten werden erhalten.

Kl. 89k. Nr. 200774 vom 5/10. 1907. [30/7. 1908].

Friedrich August Volkmar Klopfer, Leubnitz bei Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleber aus Weizenmehl.* Man hat bereits bei der Gewinnung von *Stärke, Kleber* und *Weizenmehlextrakt*, um eine vollständige Lsg. des Klebers zu verhindern und um eine Lockerung des Kleberzellengewebes und eine getrennte Gewinnung von Kleberstärke u. eines die wasserlöslichen Extraktivstoffe des Weizenmehls enthaltenden Weizenmehlextrakts zu erzielen, und zwar ohne Zerstörung der Bindung des *Lecithins* an das Eiweiß und der Fermente des Weizenmehles, dem W. beim Anrühren des zum Schleudern bestimmten Mehles Chlornatrium zugesetzt; an Stelle dieser Salzwrkg. wird nun die Wrkg. eines *eiweißabbauenden Enzyms* angewendet. Zu diesem Zweck wird das Weizenmehl mit einem *wss. Auszug aus Grünmalz* oder mit *Malzmehl*, also diastasehaltigen Stoffen u. der erforderlichen Wassermenge verrührt u. darauf in geschlossenen Zentrifugen in bekannter Weise ausgeschleudert. Außer den im Malz oder Malzauszug enthaltenen, proteolytisch wirkenden Enzymen können auch andere eiweißabbauende Enzyme enthaltende Extrakte, wie z. B. *Papainextrakt* aus einer *Feigenart* oder andere peptonisierende Enzyme in Anwendung kommen.

Bibliographie.

Angeli, A., Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Stuttgart (Samml. chem. Vortr.) 1908. gr. 8. 50 SS. Mark 2,40.

Beckmann, E., Das Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig in seiner neuen Gestaltung. Leipzig 1908. Lex. 8. 83 SS. mit 2 Tafeln und 78 Abbildungen. kart. Mark 2,50.

Berget, A., Le Radium et les nouvelles Radiations. 3. édit. Paris 1901. 12. av. fig. Mark 2.

Biltz, H., Experimentelle Einführung in die Unorganische Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1908. 8. Mark 3,50.

Bruce, E. M., Detection of the Common Food-Adulterants. London 1907. 8. 91 pg. bd. Mark 5,30.

Ditmar, R., Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze; mit Einschluß der Chemie der genannten Stoffe. Wien 1908. gr. 8. mit 46 Figuren. Mark 10.

Dümmler, K., Handbuch der Ziegelfabrikation. Herstellung der gesamten keramischen Baumaterialien, wie Ziegel, Terrakotten, Röhren, feuerfeste Waren etc. 2., vermehrte Auflage. (Etwa 18 Lieferungen.) Halle 1908. 4. mit 600 Abbildungen. — Liefg. 1: pg. 1—40. Jede Liefg. Mark 2.

Eckenstein, E., Développement et progrès de la fabrication du Malt pendant les 40 dernières années. Paris 1908. 4. 210 pg. av. figures. Mark 4,50.

Digitized by Google

Ferchland, P., Elektrochemie (Bibl. d. gesamten Technik, 85 Bd.). Hannover. kl. 8. Mit 55 Abbildungen. VIII und 144 SS. Brosch. Mark 2,20; geb. Mark 2,60.

Franke, E., Die Chemie der Küche auf Grundlage der allgemeinen Chemie. 8., vermehrte Auflage von **A. Kollmann**. Leipzig 1908. 8. 157 SS. mit Fig. Mark 1,25.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie. 7., gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von **C. Friedheim**. (5 Bände.) Band III. Abteilung 2. Heidelberg 1908. gr. 8. LIV und 1135 SS. Mark 44.

Inhalt: **Lucas, R.**, Radioaktive Stoffe. — **Prandtl, W.**, Vanadin, Tellur, Wismut. — **Ephraim, F.**, Mangan, Arsen, Antimon.

Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Unter Mitwirkung von G. BREDIG, J. LOEB, R. TIGERSTEDT u. a. herausgegeben von **C. Oppenheimer**. (4 Bände in etwa 20 Lieferungen.) Jena 1908. gr. 8. mit Figuren. — Liefg. 1: 1—160 (v. Band I). Jede Liefg. Mark 5.

Band I enthält: Chemische Bausteine der tierischen Substanz. — Bd. II: Chemie und chemische Funktion der Zelle und der Gewebe und Organe im normalen und pathologischen Zustand. — Bd. III: Drüsen u. Abscheidungen; Ernährung, Verdauung und Resorption. — Bd. IV: Stoff- und Energiewechsel.

Heise, F., und **Herbst, F.**, Lehrbuch der Bergbaukunde, mit besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaus. (2 Bände.) Band I. Berlin 1908. gr. 8. XIX und 604 SS. mit 2 farbigen Tafeln und 583 Figuren. geb. Mark 11.

Hofmeister, F., Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 3., vervollständigte Auflage. Braunschweig 1908. 8. 144 SS. Mark 4.

Kayser, E., et **Demolon, A.**, Contribution à l'étude des produits volatils dans la Fermentation alcoolique. Nancy 1907. gr. in 8. 52 pg. Mark 2,20.

Knoll, R., Das Knallquecksilber u. ähnliche Sprengstoffe. Wien 1908. 8. 192 SS. mit 1 Tafel und 30 Figuren. Mark 4.

Lea, C., Kolloides Silber und die Photohaloide. In Deutscher Übersetzung mit Anmerkungen neu herausgegeben von **Lüppo-Cramer**. Dresden 1908. 8. 147 pg. mit 1 Bildnis. Mark 4.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie. Dresden 1908. 8. 161 SS. Mark 5.

Parow, E., Lehrbuch der Stärkefabrikation. Band I: Untersuchungmethoden; Stärke; Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1908. gr. 8. 332 SS. mit 73 Figuren. Geb. Mark 12.

Passow, H., Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1908. 4. V u. 72 SS. mit 3 Tafeln u. 8 Figuren. Leinenband. Mark 7.

Reformatskij, A., Unorganische Chemie. 5. Auflage. (Russisch.) Moskau 1908. 8. 391 SS. mit 7 Bildnissen u. Figuren. Mark 6.

Schichowsky, J., Unorganische Chemie. (Russisch.) St. Petersburg 1908. 8. 272 SS. mit 30 Figuren. Mark 6.

Schmeitzner, R., Grundzüge der mechanischen Abwässerklärung. Leipzig 1908. Lex. 8. 64 SS. mit 2 Tafeln u. 37 Figuren. Mark 2,40.

Sujew, M., Die Zuckerstoffe in der Technik und Kontrolle der Zuckerproduktion. 2 Teile. (Russisch.) Kiew 1908. 8. 421 Tabellen mit 19 pg. Text. Mark 12.

Tarugi, A. F., e **Bianchi, G.**, Elementi teorico-pratici di Analisi chimica qualitativa inorganica. Firenze 1908. 8. c. figure. Mark 2,50.

Wislicenus, H., Über die Grundlagen technischer und gesetzlicher Maßnahmen gegen Rauchschäden. Berlin 1908. 8. 80 SS. Mark 1,20.

Schluß der Redaktion: den 10. August 1908.

Digitized by Google

Kehrmann, F. 692.
Kimball, A. W. 725.
Klopfer, F. A. V. 743.
Knipp, Ch. T. 742.
Kohl, M. 659.
Kohlrausch, F. 663.
Kohn, S. 726.
v. Kostanecki, St. 714.
Kugel, K. 740.
Kuttenkeuler, H. 722.
Lampe, V. 714.
Latschenko 669.
Lederer, L. 738.
Lenher, V. 665. 666.
Levy, D. M. 732.
von Liebig, H. 713.
Life, A. C. 722.
Lillie, R. S. 719.
Liverseege, J. F. 729.
Lorenz, R. 671.
Luckhardt, A. B. 718.
Lüppo-Cramer 736.
Lusk, G. 718. 719.
Lyons, A. B. 728.
Mabery, Ch. F. 734.
Mailhe, A. 675.
Marcusson, J. 724.
Mathews, J. H. 734.
Matthaiopoulos, G. Th. 729.
Metzner & Otto 738.
Moore, F. J. 687.
Muntz 722.
Neilson, C. H. 719.
Neufeld, R. 741.
Neumann, M. P. 722.
Otto, C. & Comp. 741.
Paal, C. 677. 678.
Parr, S. W. 736.
Parravano, N. 668.
Pélabon, H. 667.
Perrin, J. 662.
Peset, J. 728.
Poda 657.
Pokorný, J. 734.
Pollacci, E. 664.
Pozzi-Escot, E. 728. 729.
Pritchard, P. M. 732.
Rapin, A. 676.
Rehnitz 657.
Reichardt, C. J. 730.
Repiton, F. 729.
Richardson, F. W. 730.
Riedel, J. D. 737.
Riiber, C. N. 709.
Rosenheim, A. 672.
Roth, K. 678.
Rothmund, V. 660.
Rubens, H. 723.
Russ, F. 667.
Ryan, J. G. 718.
Sabatier, P. 675.
Sackur, H. 742.
Salecker, P. 722.
Salm, E. 659.
Satie, C. 736.
Sauton 721.
Sauton, B. 741.
Schatilow, P. 720.
Scheiber, J. 712. 713.
Schell, E. 730.
Schinzel, K. 736.
Schlenk, O. 688.
Schmidlin, J. 710.
Schoorl, N. 726.
Schucht, L. 726.
Seddig, M. 659.
Sheard, L. 725.
Shutt, F. T. 725.
Siemens & Co., Gebr. 737.
Smith jun., W. 686.
Sörensen, S. P. L. 680. 681.
Starck, W. 661.
Stetefeld, R. 738.
Stewart, A. W. 658.
Stockmeier, H. 733.
de Stucklé, H. W. 740.
Svensson, C. 727.
Tafel, V. E. 673.
Tanret, C. 716.
Terni, A. 711.
Terry, O. P. 719.
The Castner Kellner Alkali Company limited 741.
Thiel, O. 739.
Tissot, C. 663.
Trillat 721. 722.
Tswett, M. 714. 715.
Van Bemmelen, J. M. 669.
Vandam, L. 729.
Van Laar, J. J. 669.
Vignon, L. 690.
Wachsmuth, S. 725.
Wahl, A. 693.
Wedekind, E. 715.
Wheeler, W. F. 736.
Widemann, M. 724.
Winogradow, A. P. 719.
Wirth, F. 669.
Wittmann, J. 691.
Wohlers, H. E. 661.
Wolter, L. 671. 728.
Woodbridge jr., R. G. 687.
Wortmann, W. 712.
Woy, R. 726.
Zambonini, F. 723.
Zirkel, F. 724.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Uberschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

13. August 1908.

12k. B. 45160. **Ammoniak**, Einrichtung zum Abtreiben von — aus Gaswasser. Berlin-Anhaltische Maschinenbau Act.-Ges., Berlin. 11/1. 1907.

12q. A. 15389. **p-Phenylendiamin**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. A. 15121. Act.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 13/2. 1908.

17a. L. 10301. **Kälte**, Vorrichtung zur Erzeugung von —. Johann Friedrich Iwersen-Schmidt u. Ludwig Baruch, Hamburg. 26/10. 1907.

21f. A. 15068. **Glühfäden**, Verfahren zur Entkohlung von — für elektrische Lampen. Dr. Hermann Aron und Dr. Arthur Geiger, Charlottenburg. 19/11. 1907.

21f. Sch. 29211. **Metallglühfäden**, Verfahren zur Herstellung von — mit faserigem Querschnitt. Walter Schäffer, Berlin. 2/1. 1908.

21g. L. 9958. **Röntgenröhre** mit gekühlter Antikathode. Bohumil Jiretka, Berlin. 25/5. 1907.

22h. S. 24581. **Kopale**, Verfahren zur Umwandlung von — in eine dem natürlichen Bernstein gleichartige und gleichwertige Masse. Franz Spiller, Wien. 29/4. 1907.

23d. B. 44607. **Leucht- und Brennstoffe**, Herstellung fester —. C. F. Boehringer & Soehne, Waldhof b. Mannheim. 13/11. 1906.

32a. B. 45687. **Quarz**, Verfahren zum Schmelzen und Läutern von —; Zus. z. Anm. V. 6871. Ludwig Bolle & Comp., G. m. b. H., Berlin. 25/2. 1907.

32a. B. 49963. **Quarz**, Verfahren und Ofen zum Schmelzen und Läutern von — und zur Herstellung von Quarzglasgegenständen; Zus. z. Anm. V. 6871. Ludwig Bolle & Comp. G. m. b. H., Berlin. 25/4. 1908.

Klasse:

32a. V. 6871. **Quarz**, Verfahren und Ofen zum Schmelzen und Läutern von —. Ludwig Bolle & Comp. Ges. m. b. H., Berlin. 22/11. 1906.

17. August 1908.

12k. B. 46388. **Ammoniak**, Verfahren zur Darstellung von — aus den Stickstoffverbindungen des Titans. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/5. 1907.

12o. F. 22841. **Thioindigoleukoverbindungen**, Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern substituierten —; Zus. z. Anm. F. 22300. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15/1. 1907.

12o. W. 28627. **Glucose und Natriumjodid**, Verfahren zur Herstellung einer krystallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus —; Zus z. Pat. 196605. Fa. Johann A. Wülfing, Berlin. 28/8. 1907.

12q. L. 22941. **Formaldehyd und Chrysarobin**, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus — bezw. Chrysophansäure. Dr Hans Lüttke, Malmedy. 21/7. 1906

22d. F. 23548. **Schwefelhaltige Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — der Anthracenreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/5. 1907.

22e. S. 25241. **Brauner Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —. Karl Sünder, Legnano, Mailand. 10/9. 1907.

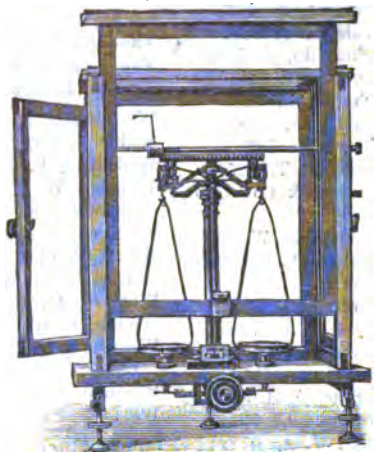
26b. F. 22545. **Acetylen**, Verfahren zum Lösen von — in Flüssigkeiten, wie Aceton. Albert E. Friedrich, Berlin. 14/11. 1906.

Digitized by Google

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche,
chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [226]

Vertreter in allen Ländern.

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf

liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen,** infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

Königliche Technische Hochschule Danzig, Danzig-Langfuhr. [27

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1908/09 finden vom 20. September bis 28. Oktober 1908 statt. Beginn der Vorlesungen Ende Oktober 1908. Das Programm wird vom Geschäftszimmer gegen Einsendung von 0,60 Mk. einschließlich Porto, in das Ausland gegen 0,80 Mk. versandt.

Der Rektor.

K. Technische Hochschule in Stuttgart, [269

(Besondere Abteilung für Chemie, Hüttenwesen und Pharmazie.)

Die **Vorlesungen des Winterhalbjahres** beginnen am **12. Oktober.** Eintrittsbedingungen unentgeltlich; vollständiges Programm gegen Einsendung von 50 Pf. (Ausland 60 Pf.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Heser, Berlin.

Digitized by Google

OCT 7 1908

Nr. 9.
S. 745—840.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2.
2. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rehnitz, Saug- und Druckpumpe 745.

Davis (G. T.), Instrument zur Reduktion eines Gasvolumens auf normale Bedingungen 745.

Dekhuyzen (M. C.), Kryoskop 746.

Utz (F.), Trennung der Fll. von festen, in ihnen suspendierten Stoffen 747.

Mitscherlich (E. A.), Photometer 747.

Steinkopf (W.), App. zum Fraktionieren unter vermindertem Druck 747.

Reich (A.), Saugheber mit bleibender Füllung 748.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Comstock (D. F.), Unzerstörbarkeit der Materie und die Abwesenheit exakter Beziehungen zwischen den At.-Geww. 748.

Earhart (R. F.), Entladungen von einem elektrisierten Punkt und die Natur der Entladung bei sehr kleinen Entfernungen 748.

Almy (J. E.), Minimumfunkenpotentiale 749.

Chattock (A. P.) und Tyndall (A. M.), Druckänderungen, welche die punktförmige Entladung durch H bei Ggw. von O u. N begleiten 749.

Berndt (G.), Chemische Rkk. im Magnetfelde 749.

Wood (R. W.), Emission von polarisiertem Licht durch fluorescierende Gase 750.

Stark (J.) u. Steubing (W.), Fluorescenz und lichtelektrische Empfindlichkeit von organ. Substanzen 750.

Matignon (C.), Durch ein gebräuchliches Reagens hervorgerufene Explosion 752.

Richarz (F.), Gesetz von Dulong u. Petit 752.

Spencer (J. F.), Vorlesungsverss. zur Darst. von KW-stoffen 753.

Anorganische Chemie.

Holt jun. (A.) u. Hopkinson (E.), Zers. von Wasserdampf durch elektrische Funken 754.

Digitized by Google

Capelle (G.), Änderung der Oberflächenspannung des S mit dem Ansteigen der Temp. 754.
Drucker (K.) und Krǎnjavi (B.), Überführungszahl der verd. HCl 754.
Baubigny (H.), Oxydation durch Bromsäure und Jodsäure 755.
Ephraim (F.), Verbb. des S mit J 755.
Lami (P.), Jod-Jodidmolekül 755.
Youts (L. A.), Reinheit und Flüchtigkeit von gefälltem Antimonsulfid 756.
Arzalier (L.), Saure Sulfate des K 756.
Mc Lennan (J. C.), Radioaktivität von K etc. 757.
Basset jr. (H.), Calciumphosphate 757.
de Forcrand, Hydrate des Strontians und Baryts 759.
Gröger (M.), Ammoniumdoppelchromate 760.
Bellucci (I. u. L.), Schwefelverbb. von Ni und Co 760.
Kinoshita (S.), Kondensation der Aktinium- und Thoriumemanation 760.
Boltwood (B. B.), Lebensdauer des Ra 761.
Thorpe (T. E.), Atomgew. des Ra 761.
Mc Phail Smith (G.), Verd. Amalgame der Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle 761.
Meerburg (P. A.), System: Sublimat, Chlorammonium und W. 762.
Baubigny (H.), Löslichkeit des AgJ in Ammoniak 763.
Warynski (T.) u. Mdivani (B.), Reduktion der Vanadinsäure durch JK in Ggw. von Essigsäure und von Chloressigsäuren 763.
Delépine (M.), Reduktion der Alkalichloroiridate durch Oxalsäure 763.

Organische Chemie.

Bone (W. A.) u. Coward (H. F.), Thermische Zers. von KW-stoffen 763.
Otto (B.), Magnesiummonobrommonoacetylen 765.
Windaus (A.), Cholesterin 765.
Diels (O.), Cholesterin 766.
Meyer (R.) u. Marx (K.), Tautomerie des Succinylchlorids 766.
Blanc (G.), Ringschließung der Adipin- und Pimelinsäuren 767.
Quinet (P.), B. von Verbb. in den Lsgg. von Weinsäure und Natriummolybdat 767.
Ferrario (E.), Citronensäure 767.
Blaise (E. E.) u. Gault (H.), Ketodisäuren 768.
Ackermann (D.), Fäulnisversuch mit Arginin 768.
Morse (H. N.) u. Holland (W. W.), Osmot. Druck von Glucoselsgg. bei 10° 769.
Hudson (C. S.), Inversion von Rohrzucker durch Invertase 770.
Kiliani (H.), Prodd. aus Milchzucker und Calciumhydroxyd 770.
Bertrand (G.), Perseulose 771.
Ragg (M.), Xanthogensäure 771.
Rupp (E.) u. Goy (S.), Quecksilbercyanid 773. — Quecksilberoxycyanid 774.
Palazzo (F. C.) u. Scelsi (G.), Konstitution einiger Cyanverbb. 774.
Grossmann (H.), Hydrolyse von wss. Lsgg. von Ammoniumrhodanid bei Ggw. von Metallhydroxyden 775.
Pfeiffer (P.) u. Tilgner (M.), Einw. von J auf Rhodanverbb. 775.
Blanc (G.), Cyclische Ketone 776.
Zelinsky (N.), Cyclopentancarbonsäure und Chlorcyclopentan 777. — Hexahydrophenyläthanol und Cyclopentylcarbinol 777.
Zelinsky (N.) u. Gorsky (A.), Cyclohexadiene 777.
Ponzio (G.) u. Charrier (G.), Halogenderivate der primären Dinitrokohlenwasserstoffe 778.
Everatt (R. W.),, Einfluß der Konstitution auf die optische Aktivität von Stickstoffverbb. 779.
Smith (A. E.) und Orton (K. J. P.), Beschleunigung der Acetylierung von Aminogruppen durch SS. 780.
Bülow (C.) und Schmachtenberg (H.), Bromierungsverss. mit Diazobenzolperbromiden 780.
Pyman (F. L.) u. Reynolds (W. C.), Aromatische Arson- und Arsinsäuren 781.
Benda (L.), Sekundäre aromatische Arsinsäuren 782.
Auwers (K.) u. Markovits (Th.), Vic-m-Xylenol 783.
Cousin (H.) u. Hérissey (H.), Oxydation des Thymols durch das oxydierende Ferment der Champignons 784.
Meyer (R.) u. Desamari (K.), Tribromresochinon 785.
Meyer (R.) u. Marx (K.), Konstitution der Phthaleinsalze 785.
Meyer (R.) und Witte (K.), Kondensationsprodd. des Hydrochinons 786.
Mauthner (F.), Trimethylgallussaldehyd. Methylsinapinsäure 786.
Ponzio (G.) u. Giovetti (R.), Umwandlung der Benzhydroxamsäure in Anilide 787.
Stieglitz (J.), Hale u. Hilpert, Syn- u. Antistereoisomerie von Stickstoffverbb. 788.
Perkin (A. G.) u. Perkin (F. M.), Elektrolytische Oxydation einiger Oxybenzoesäuren 789.
Fries (K.) u. Klostermann (W.), Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren 790.
Fries (K.) u. Fickewirth (G.), Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkal. Lsg. 792. — Cumaron- u. Hydrocumaronderivate aus 4,7-Dimethylcumarin 793.
Mascarelli (L.) u. Pestalozza (U.), Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromat. und den entsprechenden Hexahydroverbb. Gleichgewicht im System Phenol—Cyclohexanol 794.
Bacon (R. F.), Terpene und ätherische Öle von den Philippinen 794.
Semmler (F. W.), Eliminierung von Methoxygruppen durch H bei p-ständigen Allyl-, bezw. Propenylgruppen 795.
Parry (E. J.), Rosenöl 796.

Digitized by Google

Scholl (R.) u. Neovius (W.), Reduktionsprodd. des Flavanthrens 796.
Rosenthaler (L.), Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin 797.
Francesconi (L.) u. Cusmano (G.), Einw. von freiem Hydroxylamin auf das Santonin 797.
Euler (H.) und Nordenson (E.), Möhrencaroten und seine Begleitsubstanzen 797.
Marchlewski (L.), Blutfarbstoff 798.
Trefiliew (H.), Stellung des Br in Methronsäurederivaten 798. — Methronsäure 799.
Ley (H.) u. von Engelhardt (K.), Änderung der Fluorescenzfarbe mit dem Lösungsmittel 799.
Ruhemann (S.), B. von 4-Pyronverbb. aus Acetylencarbonsäuren 800.
Simon (L. J.), Einw. des Brenztraubensäureäthylesters auf p-Toluidin 800.
Valeur (A.), Spartein 801.
Johnson (T. B.), Einw. von Salpetersäure auf 2,6-Dioxyprimidine. Oxynitrohydrothymin 802.
Willcock (E. G.), Krystallinisches Eieralbumin 804.
Pauli (W.), Handovsky (H.), Brüll (L.) u. Schorr (K.), Kolloidchemische Studien am Eiweiß 804.
Hugounenq (L.) und Morel (A.), Nucleoproteide. Bestandteile des Pepsins 805.
Lawrow (D.), Koagulosen 805.

Physiologische Chemie.

Ciamician (G.) u. Ravenna (C.), V. von organ. Substanzen in den Pflanzen 806.
Verschaffelt (E.), Blumenduft 806.
Charabot (E.) u. Laloue (G.), Verteilung der Riechstoffe bei der Pflanze 807.
Schkatelow (W.), Rechtsdrehende Harzsäure 807.
Brandel (I. W.), Pflanzenfarbstoffe 807.
Mines (G. R.), Munchi-Pfeilgift und Strophantin 807.
Makoshi (K.), Alkaloide der chinesischen Corydalisknollen 807.
Tschirch (A.) u. Pool (J. F. A.), Rinden von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshiana 808.
Albahary (F. M.), Reifeprozeß des Lycopersicum esculentum 808.
Loew (O.), Kakao- u. Kaffeefermentierung 809.
Mayer (A.) u. Schaeffer (G.), Präcipitine für das Ovalbumin 809.
Boycott (A. E.) u. Damant (G. C. C.), Gesamtfett von Ratten etc. 809.
Krimberg (R.), Extraktivstoffe der Muskeln 809.
Seemann (J.), Bedeutung der Färbbarkeitsänderung tierischer Gewebe durch elektrische Polarisation 810.
Tanaka (T.), Viscosität etc. des normalen Harns und des Phlorrhizindiabetesharns von Japanern 810.
Choay (E.), Einfl. der Darst. auf die Wirksamkeit der apotherapeutischen Extrakte 810.
Babkin (B. P.) u. Sawitsch (W. W.), Gehalt an festen Bestandteilen in dem auf verschiedene Sekretionserreger erhaltenen pankreatischen Saft 810.
Paton (D. N.), Watson (B. P.) u. Kerr (J.), Amniotische und allantoische Fll. in den Muttergefäßen 811.
Loeb (J.), Entwicklungserregung des Seeigeleies durch das Blutserum von Säugetieren 811.
Kastle (J. H.), Ausnutzbares Alkali in der Asche der Frauen- und Kuhmilch 811.
Lesser (E. J.), Wärmeabgabe der Frösche in Luft und in sauerstofffreien Medien 812.
Snyder (Ch. D.), Temperaturkoeffizient der Resorption bei tierischen Membranen 812.
Fischer (M. H.), Wasserabsorption durch Fibrin und durch Muskel 813.
London (E. S.), Verdauung und Resorption basenreicher Eiweißsubstanzen im Darmkanal 813. — Verdauungs- u. Resorptionsgesetze im Magendarmkanal des Hundes 814.
London (E. S.) u. Pewsner (J. D.), Bedeutung der Mundaufnahme des Futters für die Magenverdauung 813.
London (E. S.) u. Sulima (Th.), Verdauung und Resorption des Fleisches im Darmkanal 813.
London (E. S.) u. Sandberg (F.), Verdauungs- und Resorptionsgesetze im Magendarmkanal 814.
Dobrowolskaja (N. A.), Bedeutung des Blutes für die Magenverdauung 814.
Weingarten (F. S.) u. Crohn (B. B.), Einfluß von inneren Blutungen auf die chemischen Veränderungen in den Organen 814.
Dixon (W. E.) u. Malden (W.), Wirkungsweise von Colchicin 815.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Richmond (G. F.) u. Musgrave (W. E.), Horlicksche gemalzte Milch 815.
Vandevelde (A. J. J.), Lactase in der Kuhmilch 815.
Grimmer, Milchchemie und Molkereiwesen 816.
Pollatschek (P.), Margarineindustrie 816.
Herbig (W.), Fette und Öle 816.
Rosenstiehl (A.), Äpfelsäuregärung in der Weinbereitung 816.
Girard (Ch.), Truchon u. Laroche, Dest. vergorener Fll. im Vakuum 817.
Habermann (J.) u. Ehrenfeld (R.), Zigarrenrauch 817.

Agrikulturchemie.

Müntz u. Lainé, Nitrifikation u. Salpeteranlage mit hohen Ausbeuten 817.
Hanamann (J.), Düngungsversuche 818.
Kappen (H.), Absorption des Kalkstickstoffs im Ackerboden 818.
Söderbaum (H. G.), Beeinflussung der Düngewirkung der wl. Phosphate 819.
Bohutinský-Križevci (G.), Verss. mit der weißen und blauen Sumpfkartoffel 819.
Briem (H.), Natürliche Bastardierungen zwischen Zuckerrüben u. Futterrüben 819.

Morgen (A.), Beger (C.) u. Westhausser (F.), Einfl. der nicht eiweißartigen Stickstoffverbb. der Futtermittel auf die Milchproduktion 819.
Armsby (H. P.) u. Fries (J. A.), Nutzbare Energie des roten Kleeheues 820.
Fallada (O.), Melassefutter aus Rübensamenstroh 820.
Bauriedl (B.) u. Fallada (O.), Stroh und Strohabfälle zu Fütterungszwecken 820.
Klein, Schweinefütterungsversuch mit Magermilch 821.

Mineralogische und geologische Chemie.

Barbier (Ph.), Mikroklin aus den Pegmatiten von Mesvres 821. — Phillipsit von Simiouse 821.
Thoulet, Äolischer Ursprung der am Meeresgrunde abgelagerten mineralischen Feinteile 821.
Precht (J.), Radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken; Erdwärme und Radiumwärme 822.
Termier (P.) u. Deprat (J.), Alkaligranit im östlichen Korsika 822.
Ktenas (C. A.), Jadeit und Natronmineralienprovinzen in den krystallinen Schiefern 822.
Joly (J.), Radiumgehalt der Meeressedimente 823.
Teisserenc de Bort (L.), Ggw. der seltenen Gase in der Atmosphäre 823.

Analytische Chemie.

Jansen (B. C. P.), Qualitative Zentrifugalanalyse 823.
Pyri-Luftüberschußmesser 823.
Raymond (E.), App. zur Best. des S in Gußeisen und Stahl 824.
Dubois (W. L.), Flasche für Fettbest. 824.
Goldschmidt (R.), Einrichtung zur Erzeugung farbiger Flammen 824.
Stiepel (C.), Wasserbest. in Fetten etc. 825.
Schulze (B.), Schlicht (A.) u. Bialon (O.), Fettbest. in Futtermitteln 825.
Kellner (O.), Gehalt der Futtermittel an verdaulichem Eiweiß 825.
Clark (H. W.) u. Adams (G. O.), Inkubationsproben 826.
Pozzi-Escot (M. E.), Phenolphtalein als Indicator bei der Best. von SS. in Ggw. von schwefliger Säure 826.
Donath (E.), Ersatz des H_2S in der Analyse 826.
Gartenmeister (R.), Verunreinigung der Handelschlorate 827.
Fallada (O.), Phosphorsäurebest. 827.
Berthold (A.), Best. der Koksausbeute aus Kohlen 828.
Wdowiszewski (H.), Manganbest. nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Roheisensorten 828.
Beck (P.), Wertbest. der Mennige 828.
v. Knorre (G.), Trennung des Wolframs von Cr im Stahl 829.
Gallo (G.), Volumetr. Best. des Ti 829.
Rosenberger (F.), Nachweis von Inosit in tierischen Geweben und Fll. 829.
Barcroft (J.), Differentialmethode der Blutgasanalyse 830.
Uhlenhuth, Weidanz u. Wedemann, Biologischer Nachw. von Pferdefleisch 830.
Weidanz (O.) u. Borchmann (K.), Verwertbarkeit der Präcipitinreaktion und der Komplementbindungsmethode zum Nachweis von Pferdefleisch 832.
Mohr (O.), Eintauchrefraktometer bei der Unters. von Betriebswürzen 832.
Denigès (G.), Rkk. des Hordenins 832.
Vondrasek (J.), Quantitative Beziehungen der Thalleiochinrkk. 833.
Porcher (Ch.), Semiologische Bedeutung des Harn-Indoxyls 834.

Technische Chemie.

Neumann (M.), Zweiteilung der Gloverfunktion 834.
Schliebs (G.), Zweiteilung der Gloverfunktion 834.
Schmidl (H.), Zweiteilung der Gloverfunktion 834.
Ullmann (F.), Chlor in der organ. Großindustrie 834.
Geilenkirchen (Th.), Entschwefelung im Héroultschen Verfahren 834.
Richter (P.), Theorie des Huntington-Heberlein-Verfahrens 835.
Eyer (Ph.), Zinnoxydersatz 835.
Strohmer (F.) u. Fallada (O.), Zuckerrüben mit abnormalem Zuckergehalt 836.
Davidsohn (J.) u. Weber (G.), Wasserglas u. seine Bedeutung in der Seifenindustrie 836.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos 836.
Minajew (W.), Mikroskop. Unters. von gefärbten Fasern des Glanzstoffs 836.
Krais (P.), Allgemeine Standardierung der Nuancen in der Färberei 836.
Kertesz (A.), Schädigung der Wolle durch das Färben 837.
Kaßner (G.), Tinte aus der Römerzeit 837.
Granger (A.), Photographische Revue 837.
Beltzer (F. J. G.), Industrie künstlicher plastischer Stoffe 838.
Cox (A. J.), Aussehen und Aschengehalt der auf den Philippinen vorkommenden Kohle 838.
Vignon (L.), Entfernung des CO aus dem Steinkohlengas 838.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Cyanide und Cyanamide der Alkalien und Erdalkalien 838*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Phenoxazinderivate 839*.
Kryptolgesellschaft m. b. H., Elektrische Schmelzöfen etc. 840*.
Flügge (A.), Konservierung von Milch 840*.
Soncini (E.) u. Società di esportazione Polenghi-Lombardo, Abscheidung von Casein aus Magermilch 840*.

Digitized by Google

Namenregister.

Ackermann, D. 768.
Adams, G. O. 826.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 839.
Albahary, F. M. 808.
Almy, J. E. 749.
Armsby, H. P. 820.
Arzalier, L. 756.
Auwers, K. 783.
Babkin, B. P. 810.
Bacon, R. F. 794.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 838.
Barbier, Ph. 821.
Bareroft, J. 830.
Basset jr., H. 757.
Baubigny, H. 755. 763.
Bauriedl, B. 820.
Beck, P. 828.
Beger, C. 819.
Bellucci, J. 760.
Bellucci, L. 760.
Beltzer, F. J. G. 838.
Benda, L. 782.
Berndt, G. 749.
Berthold, A. 828.
Bertrand, G. 771.
Bialon, O. 825.
Blaise, E. E. 768.
Blanc, G. 767. 776.
Bohutinský-Križevci, G. 819.
Boltwood, B. B. 761.
Bone, W. A. 763.
Borchmann, K. 832.
de Bort, L. T. 823.
Boycott, A. E. 809.
Brandel, I. W. 807.
Briem, H. 819.
Brüll, L. 805.
Bülow, C. 780.
Capelle, G. 754.
Charabot, E. 807.
Charrier, G. 778.
Chattock, A. P. 749.
Choay, E. 810.
Ciamician, G. 806.
Clark, H. W. 826.
Comstock, D. F. 748.
Cousin, H. 784.
Coward, H. F. 763.
Cox, A. J. 838.
Crohn, B. B. 814.
Cusmano, G. 797.
Damant, G. C. C. 809.
Davidsohn, J. 826.
Davis, G. T. 745.
Dekhuyzen, M. C. 746.
Delépine, M. 763.
Denigès, G. 832.
Deprat, J. 822.
Desamari, K. 785.
Diels, O. 766.
Dixon, W. E. 815.
Dobrowolskaja, N. A. 814.
Donath, E. 826.
Drucker, K. 754.
Dubois, W. L. 824.
Earhart, R. F. 748.
Ehrenfeld, R. 817.
von Engelhardt, K. 799.
Ephraim, F. 755.
Euler, H. 797.
Everatt, R. W. 779.
Eyer, Ph. 835.
Fallada, O. 820. 827. 836.
Ferrario, E. 767.
Fickewirth, G. 792. 793.
Fischer, M. H. 813.
Flügge, A. 840.
de Forcrand 759.
Francesconi, L. 797.
Fries, J. A. 820.
Fries, K. 790. 792. 793.
Gallo, G. 829.
Gartenmeister, R. 827.
Gault, H. 768.
Geilenkirchen, Th. 834.
Giovetti, R. 787.
Girard, Ch. 817.
Goldschmidt, R. 824.
Gorsky, A. 777.
Goy, S. 773. 774.
Granger, A. 837.
Grimmer 816.
Gröger, M. 760.
Grossmann, H. 775.
Habermann, J. 817.
Hale 788.
Hanamann, J. 818.
Handovsky, H. 804.
Herbig, W. 816.
Hérissey, H. 784.
Hilpert 788.
Hudson, C. S. 770.
Hugounenq, L. 805.
Holland, W. W. 769.
Holt jun., A. 754.
Hopkinson, E. 754.
Jansen, B. C. P. 823.
Johnson, T. B. 802.
Joly, J. 823.
Jorissen, W. P. 836.
Kappen, H. 818.
Kastle, J. H. 811.
Kaßner, G. 837.
Kellner, O. 825.
Kerr, J. 811.
Kertesz, A. 837.
Kiliani, H. 770.
Kinoshita, S. 760.
Klein 821.
Klostermann, W. 790.
v. Knorre, G. 829.
Krais, P. 836.
Krimberg, R. 809.
Kršnjavi, B. 754.
Kryptolgesellschaft m. b. H. 840.
Ktenas, C. A. 822.
Lainé 817.
Laloue, G. 807.
Lami, P. 755.
Laroche 817.
Lawrow, D. 805.
Lesser, E. J. 812.
Ley, H. 799.
Loeb, J. 811.
Loew, O. 809.
London, E. S. 813. 814.
Mc Lennan, J. C. 757.
Mc Phail Smith, G. 761.
Makoshi, K. 807.
Malden, W. 815.
Marchlewski, L. 798.
Markovits, Th. 783.
Marx, K. 766. 785.
Mascarelli, L. 794.
Matignon, C. 752.
Mauthner, F. 786.
Mayer, A. 809.
Mdivani, B. 763.
Meerburg, P. A. 762.
Meyer, R. 785. 786. 766.
Minajew, W. 836.
Mines, G. R. 807.
Mitscherlich, E. A. 747.
Mohr, O. 832.
Morel, A. 805.
Morgen, A. 819.
Morse, H. N. 769.
Müntz 817.
Musgrave, W. E. 815.
Neovius, W. 796.
Neumann, M. 834.
Nordenson, E. 797.
Orton, K. J. P. 780.
Otto, B. 765.
Palazzo, F. C. 774. 775.
Parry, E. J. 796.
Paton, D. N. 811.
Pauli, W. 804.
Perkin, A. G. 789.
Perkin, F. M. 789.
Pestalozza, U. 794.
Pewsner, J. D. 813.
Pfeiffer, P. 775.
Pollatschek, P. 816.
Ponzio, G. 778. 787.
Pool, J. F. A. 808.
Porcher, Ch. 834.
Pozzi-Escot, M. E. 826.
Precht, J. 822.
Pyman, F. L. 781.
Quinet, P. 767.
Ragg, M. 771.
Ravenna, C. 806.
Raymond, E. 824.
Rehnitz 745.
Reich, A. 748.
Reynolds, W. C. 781.
Richarz, F. 752.
Richmond, G. F. 815.
Richter, P. 835.
Ringer, W. E. 836.
Rosenberger, F. 829.
Rosenstiehl, A. 816.
Rosenthaler, L. 797.
Ruhemann, S. 800.
Rupp, E. 773. 774.
Sandberg, F. 814.
Sawitsch, W. W. 810.
Scelsi, G. 774.
Schaeffer, G. 809.
Schlicht, A. 825.
Schliebs, G. 834.
Schmachtenberg, H. 780.
Schmidl, H. 834.
Scholl, R. 796.
Schorr, K. 805.
Schulze, B. 825.
Seemann, J. 810.
Semmler, F. W. 795.
Simon, L. J. 800.
Smith, A. E. 780.
Smith, C. F. H. 758.
Snyder, Ch. D. 812.
Società di esportazione Polenghi-Lombardo 840.
Söderbaum, H. G. 819.
Soncini, E. 840.
Spencer, J. F. 753.
Sschkatelow, W. 807.
Stark, J. 750.
Steinkopf, W. 747.
Steubing, W. 750.
Stieglitz, J. 788.
Stiepel, C. 825.
Strohmer, F. 836.
Sulima, Th. 813.
Tanaka, T. 810.
Termier, P. 822.
Thorpe, T. E. 761.
Thoulet 821.
Tilgner, M. 775.
Trefiliew, H. 798. 799.
Truchon 817.
Tschirch, A. 808.
Tyndall, A. M. 749.
Uhlenhuth 830.
Ullmann, F. 834.
Utz, F. 747.
Valeur, A. 801.
Vandevelde, A. J. J. 815.
Verschaffelt, E. 806.
Vignon, L. 838.
Vondrasek, J. 833.
Warynski, T. 763.
Watson, B. P. 811.
Wdowiszewski, H. 828.
Weber, G. 836.
Wedemann 830.
Weidanz, O. 830. 832.
Weingarten, F. S. 814.
Westhausser, F. 819.
Willcock, E. G. 804.
Windaus, A. 765.
Witte, K. 786.
Wood, R. W. 750.
Youtz, L. A. 756.
Zelinsky, N. 777.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 20. August 1908.

12i. St. 12315. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Wiedergewinnung der — und Öle aus Abfallsäuren beliebiger Herkunft. Gustav Stolzenwald, Ploesti i. Rumänien. 5/8. 1907.

12k. K. 33962. **Stickstoff**, Verfahren zur Bindung von atmosphärischem —. Dr. Karl Kaiser, Wilmersdorf. 16/2. 1907.

12g. F. 21886. **Indigoreihe**, Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen der —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/6. 1906.

18b. Sch. 27873. **Gusseisen**, Verfahren zur Herabminderung des Kohlenstoffgehaltes von —. Rudolf Schießl, St. Pölten, Österr. 5/6. 1907.

21f. L. 23870. **Glühkörper** für elektrische Lampen. Johann Lux, Wien. 25/10. 1906.

22b. B. 48489. **Benzanthronreihe**, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der —; Zus. z. Pat. 198507. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 5/12. 1907.

30h. B. 47153. **Blutstillungsmittel**, Verfahren zur Gewinnung eines Wundheil- und — aus Tierblut. Dr. Salo Bergel, Hohensalza. 26/7. 1907.

Klasse: 24. August 1908.

12o. C. 15628. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 2/5. 1907.

12o. V. 7340. **Allophansäuresantalolester**, Verfahren zur Herstellung von —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 30/8. 1907.

12q. F. 23850. **Xanthopurpurin**, Verfahren zur Darstellung von —; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/7. 1907.

21g. S. 25845. **Röntgenröhre**, Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin. 2/1. 1908.

30h. K. 36779. **Gallensaure Salze**, Verfahren zur Herstellung — in trockener unzersetzter Form. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 5/2. 1908.

30i. B. 48316. **Quecksilbersalzlösungen**. Verfahren zur Herstellung haltbarer —; Zus. z. Pat. 187697. Dr. Albert Busch, Braunschweig. 22/11. 1907.

34i. T. 12910. **Doppelwandige Glaskörper**, Vorrichtung an gewöhnlichen, an — und an solchen doppelwandigen Gefäßen, deren Zwischenraum luftleer gemacht ist, zum Schutz gegen Zerspringen bei plötzlicher Erhitzung. Ignaz Timar, Berlin. 25/8. 1908.

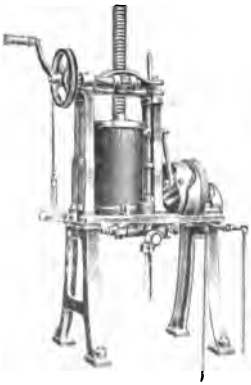
Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218.]

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. groß-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 ℳ.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 9.** **2. September.**

Apparate.

Rehnitz, *Saug- und Druckpumpe.* Das Neue dieser Saugpumpe (Fig. 23) besteht in der einfachen Bohrung des Ebonitkernes, so daß derselbe leicht ausgewechselt werden kann, falls eine Verstopfung eintreten sollte. Der Wasserzutritt liegt bei *a*, die Luftzufuhr bei *b*, die Angriffsstellen des W. auf die Luft sind bei *c* und c_1. Die Pumpe ist unempfindlich gegen SS. Leistung: In $2^1/_2$ Minute wird ein 2 l-Gefäß völlig evakuiert. — Das Wasserstrahlgebläse (DRGM. 300962) (Fig. 24) arbeitet im Gegensatz zu dem übrigen Metallwasserstrahlgebläsen nicht mit geschlossenen, sondern mit trichterförmigem Wasserstrahl *a* (Fig. 24), wodurch mehr Luft mitgerissen wird. Auch kann die Düse nicht beschädigt werden u. man erzielt infolgedessen eine gleichmäßige Gebläsewrkg. Die Wasserabfuhr *b* ist durch die Löcher *c*, die sich zwischen Luftausscheidungsgefäß *d* und Gefäßmantel *e* befinden, so geregelt, daß ein vollständiges Entleeren u. Entweichen der Luft mit dem Wasser niemals vorkommt, während durch Verengerung der Düsen des Luftabganges *f* ein Überfüllen vermieden wird. Das Gebläse liefert bei $3^1/_2$—4 Atm. Wasserdruck und 5 l Wasserverbrauch pro Minute 32—35 l Luft. Das Gebläse kann auch mit der Saugpumpe kombiniert werden und ist dann gleichzeitig als Vakuum- und Druckpumpe verwendbar. (Chem.-Ztg. **32**. 669. 11/17.) BRAHM.

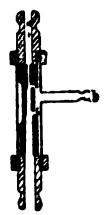


Fig. 23.

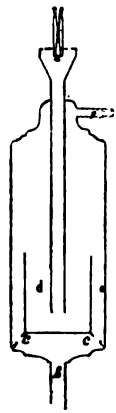


Fig. 24.

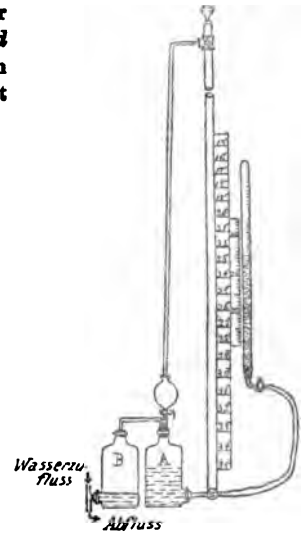


Fig. 25.

Grant T. Davis, *Ein neues Instrument zur Reduktion eines Gasvolumens auf normale Bedingungen.* Um ein Gas auf normales Volumen zu reduzieren, ist es nur erforderlich, es auf bestimmten Druck zu bringen. Die Länge einer Quecksilbersäule (L_m), die nötig ist, um ein Gas bei der Temp. „t" auf normales Volumen

Digitized by Google

zu bringen, findet man durch die Formel $v = \frac{v(p-p')}{760\ (1+at)}$. Sind die Bedingungen so, daß $v = V$ ist, dann ist $p = 760\,(1+at) + p'$ und $L_m = p - 760$. Vf. beschreibt einen Apparat, mit dessen Hilfe Gase, die über W. aufgefangen werden können, auf normales Volumen gebracht werden können. Er beruht darauf, daß das Gas unter den Druck einer Wassersäule gebracht wird, die gleich $L_m \times 13{,}59$ ist, unter Anbringung einer Korrektur für die Ausdehnung des W. bei steigender Temp. Der in Fig. 25 abgebildete App. besteht aus einem ca. 2 m langen Eisenrohr, das oben mit einem *T*-Stück versehen ist und unten ein Knie bildet. Mit dem Knie ist durch einen Kautschukstopfen ein *T*-Stück aus Glas verbunden, dessen einer Arm mit einem Hahn versehen ist, während der andere mit dem Wasserzufluß verbunden ist. Das *T*-Stück am oberen Ende des Eisenrohres trägt oben ein kleines Aufnahmegefäß, damit bei zu schnellem Füllen nichts überläuft, während seitlich ein Abflußrohr mit sehr kurzem seitlichen Schenkel durch einen Kautschukstopfen angeschlossen ist. Am unteren Ende des Eisenrohres ist eine Skala angebracht, die in einer Weise in Grade eingeteilt, daß die Länge der Wassersäule vom unteren Ansatz des Abflußrohres bis zur Gradeinteilung der für die angegebene Temp. berechneten entspricht. An dieser „Temperaturskala" ist verschiebbar eine „Druckskala" angebracht, deren Teile 13,6 mm lang sind. Um den Fehler zu vermeiden, der dadurch hervorgerufen werden kann, daß von der Zimmertemp. abweichendes Leitungswasser benutzt wird, wird das System von Flaschen *A* u. *B* angewandt. *A* enthält destilliertes W. von Zimmertemp. In *B* wird Leitungswasser eingeführt, durch welches das W. aus *A* in den App. gedrückt wird, ohne daß Temperaturveränderungen eintreten. Um den App. zu benutzen, verbindet man die das Gas enthaltende Bürette mit dem *T*-Rohr am Boden des Eisenrohres und öffnet den Hahn, wobei darauf zu achten ist, daß der Verbindungsschlauch keine Luft enthält, bringt den Einteilungsstrich 760 der Druckskala an den Punkt der Temperaturskala, welcher der beobachteten Temperatur entspricht, und läßt W. in den App. eintreten, bis es abzufließen beginnt. Während das W. in langsamem Strahl abfließt, bringt man den Meniscus in der Bürette auf gleiches Niveau mit dem Teilstrich der Druckskala, der dem beobachteten Barometerstand entspricht, und liest das korrigierte Gasvolumen ab. In der Figur ist die Stellung für ein Gas wiedergegeben bei 21,4° beobachteter Temp. und 754 mm Barometerstand. Um ein Gas bei 15—34° auf normales Volumen zu komprimieren, müssen die Wassersäulen folgende Längen haben:

t	cm	*t*	cm	*t*	cm	*t*	cm
15	73,9	20	99,5	25	126,9	30	157,0
16	79,2	21	104,8	26	132,7	31	163,3
17	84,0	22	110,2	27	138,7	32	169,8
18	89,2	23	115,8	28	144,4	33	176,7
19	94,2	24	121,2	29	150,7	34	183,4

Die im Original in einer zweiten Tabelle angeführten Zahlen zeigen, daß die abgelesenen Werte mit den berechneten gut übereinstimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 971—73. Juni. Urbana. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

M. C. Dekhuyzen, *Ein Kryoskop.* Der Vf. konstruiert namentlich für physiologische Messungen einen Gefrierapp., der ein schnelles und genaues Arbeiten gestattet. Die bekannten Formeln von NERNST und ABEGG (1894) werden diskutiert und benutzt. Da eine mit feinen Eiskrystallen durchsetzte Fl., wenn sie nicht gerührt wird, sowohl unterkühlt, wie überhitzt werden kann, gilt die von NERNST

Digitized by Google

angewandte NEWTONsche Gleichung auch während des Gefrierens. Die Best. des Nullpunktes mittels Unterkühlung und Impfung führt immer zu einem scheinbaren Nullpunkt. Für schnelle und genaue Gefrierpunktserniedrigungen muß man ziemlich stark unterkühlen, so daß die Korrektur nie zu vernachlässigen ist. Der Vf. hält das Außenbad auf —2,5 bis —3°, obwohl seine Fll. bei —0,6° gefrieren, macht die Wärmeisolation des eigentlichen Gefriergefäßes durch Verwendung von DEWARschen Gefäßes gut. Nach dem Impfen muß der E. rasch erreicht werden. Die Bildungsgeschwindigkeit des Eises ist etwa der $^1/_8$ Potenz der Unterkühlung proportional. Macht man die Oberfläche des Eises groß und rührt nicht, so wird die betreffende Konstante sehr klein, so daß hauptsächlich die Wärmezufuhr von außen, die durch Verwendung mehrerer Hüllen leicht klein zu halten ist, die Temp. beherrscht. Das benutzt der Vf., um ein Außenbad von konstanter Temp. zu haben. Die Herst. u. Behandlung der betreffenden NaCl-Lsg. wird genau angegeben. Der Rührer des Außenbades besteht aus einem vernickelten Messinggitter mit Nickelstab u. Ebonitgriff; zwei Metallhülsen, die im Gitter befestigt sind, gleiten um das ebenfalls durch Metallhülsen geschützte DEWARsche Gefäß und um ein teilweise mit Quecksilber gefülltes Gefäß, das zum schnellen Gefrieren dient. Das Gefriergefäß kann durch Herausheben und Drehen eines Halters um 180° aus dem Schnellkühlgefäß in das DEWARsche Gefäß überführt werden u. umgekehrt. Der Rührer des Gefriergefäßes ist ein an einem Fischbein befestigter Platinring. Der Deckel des ganzen App. enthält Eis + NaCl.

Das *Kochsals* für die Außenlsg. muß *gereinigt* werden (Rezept im Original). Die GERLACHschen Tabellen werden revidiert und die zum Teil neu bestimmten *Dichten der Lsgg.* tabelliert. Zur Berechnung der Konstanten u. der wahren E.E. werden Beispiele gegeben. Bei der Best. des E. der Lsgg. und des Nullpunktes muß in genau der gleichen Weise gearbeitet werden; dann kann man die scheinbaren E.E. statt der wahren einsetzen. Eine Reihe von praktischen Winken zur schnellen und genauen Kryoskopie werden angegeben. Die Korrektur für die Konzentrationserhöhung durch die Eisausscheidung muß stets angebracht werden. Der Vf. schätzt die Unsicherheit einer Best. mit seinem App. auf 0,002°, die Zeitdauer eines Vers. auf 7 Min. Der Nullpunkt muß zum Beginn und zum Schluß jeder Serie bestimmt werden. Der App. ist von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Biochem. Ztschr. **11**. 346—81. 1/7. Utrecht.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Utz, *Vorrichtungen zur Trennung der Flüssigkeiten von festen, in ihnen suspendierten Stoffen, behufs Abscheidung der ersteren oder Gewinnung der letzteren (Filtration) unter Ausschluß der Wasserreinigung.* Zusammenfassende Beschreibung der gebräuchlichen Trichter, Filtrierflaschen, Filtriermassen etc. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 305—12. 1/7. 329—32. 15/7. München.) BLOCH.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Ein registrierendes Photometer.* Zur fortlaufenden Best. der Intensität diffusen Lichtes hat Vf. einen durch Uhrwerk getriebenen App. konstruiert, bei dem das Licht durch eine Lage von mindestens 10 treppenartig übereinander gelegten Streifen feinen Seidenpapiers hindurch auf das an einem Spalt vorbeipassierende lichtempfindliche Papier einwirkt. Aus der Empfindlichkeit des App., die mittels einer Lichtquelle bekannter Intensität bestimmt wird, u. der von diffusem Tageslicht bewirkten, gerade noch erkennbaren Einw. auf das lichtempfindliche Papier läßt sich die mittlere *Lichtintensität* des Tages berechnen. Der App. wird von R. FUESS, Steglitz bei Berlin, Düntherstr. 8, angefertigt. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 467—69. 4/7. Königsberg i. P.) MACH.

Wilhelm Steinkopf, *Apparat zum Fraktionieren unter vermindertem Druck.*

Digitized by Google

Vf. weist darauf hin, daß der von ihm vor Jahren konstruierte App. (Chem.-Ztg. **26**. 407; C. **1902**. I. 1387) sich, nachdem die Fabrikanten desselben, BENDER & HOBEIN in München, inzwischen den Gummistopfen durch einen Glasdeckel ersetzt haben, von dem kürzlich von DÉLEPINE beschriebenen App. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 407; C. **1908**. I. 1822) nur noch dadurch unterscheidet, daß bei ersterem die Pumpe mit dem Vorstoß, bei letzterem mit dem Glaszylinder verbunden ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 763—64. 5/7.) DÜSTERBEHN.

A. Reich, *Saugheber mit bleibender Füllung.* Der Vf. benutzt schon seit längerer Zeit einen Saugheber, welcher auf demselben Prinzip beruht wie der REBENSTORFFsche (S. 561) und einfacher und leicht selbst herstellbar ist. Es ist ein Winkelheber mit ungleich langen Schenkeln, dessen kürzerer Schenkel schwach trichterförmig erweitert ist. Um den durch die trichterförmige Erweiterung gebildeten Rand wird ein Stückchen feine Müller- oder Seidengaze gebunden. Vor dem Gebrauch wird der Heber mit der Spritzflasche gefüllt. Das W. fließt nicht ab. Taucht man jedoch das kürzere Ende in eine Fl., so beginnt der Heber sofort zu wirken. Er leistet besonders gute Dienste bei fest am Glase haftenden Ndd., z. B. bei Phosphorsäure-, Magnesia- etc. Bestst., wobei beim Abhebern losgerissene Niederschlagsteilchen durch die Gaze zurückgehalten und hernach abgespritzt werden. (Chem.-Ztg. **32**. 658. 8/7. [2/7.] Königsberg.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel F. Comstock, *Die Unzerstörbarkeit der Materie und die Abwesenheit exakter Beziehungen zwischen den Atomgewichten.* Bekanntlich bestehen zwischen den At.-Geww. der einzelnen Elemente nur approximative Beziehungen. Dieser Mangel an Exaktheit ist als Einwand gegen die Theorie der Urmaterie angesprochen worden, doch mit Unrecht. Denn auf Grund einer elektrischen Theorie über die Konstitution der chemischen Elemente kann man dieses Fehlen exakter quantitativer Beziehungen nicht nur erklären, sondern sogar vorhersagen (COMSTOCK, Philos. Magazine [6] **15**. 1). Ist das Atom nur aus elektrischen Ladungen zusammengesetzt, so ist seine Energie und daher auch seine Masse lediglich elektromagnetischen Ursprungs. Daher wird das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Masse auf das von der Erhaltung der Energie zurückgeführt. Wenn ein Element durch radioaktive Zers. sich in ein anderes umwandelt, so gibt es Energie ab u. verliert an Masse. Dies ist die Erklärung dafür, daß die verschiedenen At.-Geww. nicht in einem einfachen Zusammenhang stehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 683—88. Mai. [9/3.] ROGERS Lab. of Physics, Mass. Inst. of Technology.) SACKUR.

Robert F. Earhart, *Entladungen von einem elektrisierten Punkt und die Natur der Entladung bei sehr kleinen Entfernungen.* Die Spitze einer sehr feinen Nadel wurde einer ebenen Platte nahe gegenübergestellt und das Potential bestimmt, bei welchem sichtbar Entladung eintrat. Dieselbe wird durch die spontane Ionisierung hervorgerufen. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie, die Entfernung wurde mittels eines Interferometers gemessen. Ist die Spitze positiv geladen, so wächst das Minimumpotential dauernd mit steigendem Abstand, ist sie negativ geladen, so bleibt es über ein größeres Intervall (1—100 Wellenlängen des Na-Lichtes bei einem Druck von 250 mm) in Luft konstant, und zwar gleich 338 Volt. Die Temperatur der Spitze steigt bei negativer Entladung höher als bei positiver. Zwischen 2 Platten liegt das Minimumpotential um 12 Volt höher. Bei Entfernungen, die kleiner als wenige Wellenlängen sind, kann schon bei geringeren

Digitized by Google

Spannungsdifferenzen eine Entladung korpuskularer Art stattfinden. Verss. mit verschiedenen Metallspitzen u. -platten zeigen, daß der Potentialgradient in diesem Falle für das System Spitze-Platte steiler ist als für die Entladung zwischen zwei Platten, aber unabhängig von der Polarität der Platte. Die Träger dieser Entladung sind wahrscheinlich nicht lediglich die negativen Elektronen. (Philos. Magazine [6] **16**. 48—59. Juli 1908. [10/12. 1907.] Physical Lab. Ohio State Univ., Columbus, Ohio.) SACKUR.

John E. Almy, *Minimumfunkenpotentiale.* Das Minimumfunkenpotential in Luft von Atmosphärendruck ist ca. 350 Volt. Neuere Forscher haben schon bei kleineren Potentialen Stromübergang beobachtet, dann scheint aber Kurzschluß eingetreten zu sein. Der Vf. schm. die Enden dünner Pt-Drähte zu winzigen Kugeln u. montiert diese kleinen Elektroden u. Mk. an einem Interferometer. Die Funkenstrecke ist von der Größenordnung der Wellenlänge des Na-Lichtes, meist nur ein Bruchteil dieser Größe. Mit Pt-Elektroden und Stahlnadeln wird gefunden, daß selbst bei 0,00018 mm Entfernung 330 Volt zur Funkenbildung (Glimmentladung) nicht ausreichen, während 360 Volt genügen. In Fll. können Staubteile oder Kohlestäubchen, die durch Zers. der Fll. bei den ersten Funken entstanden sind, die Beobachtungen leicht fälschen. (Physikal. Ztschr. **9**. 498—502. 1/8. [11/5.] Lincoln. Nebr. U.S.A. Brace Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. P. Chattock und **A. M. Tyndall**, *Über die Druckänderungen, welche die punktförmige Entladung durch Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff begleiten.* Der Zweck der vorliegenden Unters. ist die Best. der Molekelkomplexe, welche in Gasen unter gewöhnlichem Druck u. gewöhnlicher Temp. die punktförmige Entladung als Ionen ermöglichen. Werden in Wasserstoff, z. B. die zu den Elektroden geführten Ionen durch Aufnahme seitens des Metalles (Pd, Pt oder Cu) dauernd fortgeschafft, so kann aus dem Vergleich von Druckänderung u. Strommenge die Zus. der Ionen erschlossen werden. In ganz reinem H_2 scheint ein Ion aus einer Molekel zu bestehen, bei Ggw. von Sauerstoff oder Luft kann die Druckabnahme den 100-fachen Betrag des Wertes erreichen, den man aus obiger Annahme berechnen kann. Bei den Verss. fand die Entladung zwischen einer ganz feinen Pt-Spitze und einer größeren Metallplatte statt. Der Strom wurde mittels einer WIMSHURSTschen Maschine erzeugt u. mit dem Galvanometer gemessen; die Druckänderung wurde mittels eines Wassermanometers gemessen, das eine Ablesung von 10^{-3} Atm. erlaubt und später beschrieben werden soll. Die Einzelheiten der Verss. sind im Referat nicht kurz wiederzugeben. Jedes Wasserstoffion vermag eine größere Anzahl von Sauerstoffmolekeln an sich zu binden; bei sehr geringem Prozentgehalt an Sauerstoff kann ein negatives Ion sogar 110 O_2-Molekeln binden, während die Bindungskraft der positiven Ionen nahezu konstant u. stets geringer bleibt als die der negativen. Sind Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig anwesend, so vereinigt sich nur der letztere mit den Ionen. Schon die Ggw. von 1 Teil O_2 in 10 Millionen Teilen H_2 kann durch die hier benutzten Methoden sicher nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] **16**. 24—47. Juli. Univ. College, Bristol.) SACKUR.

G. Berndt, *Chemische Reaktionen im Magnetfelde.* Verss. von NICHOLS (1886) zeigen, daß die Auflösung des *Eisens* im Magnetfeld anders verläuft als ohne Feldwrkg.; doch spielen bei seinen Verss. sekundäre Einflüsse eine große Rolle, namentlich die Beeinflussung durch die vom Magneten ausstrahlende Wärme. Der Vf. arbeitet mit Feldern von ca. 3000 Gauß. Der Fortgang der Rk. (Auflösung von Eisen oder *Zink* in verd. SS.) wird thermometrisch verfolgt; die Rk. findet in DEWARschen Gefäßen statt. Die Thermoelemente bestehen aus Cu-Ni; die Lötstellen tauchen in

Digitized by Google

zwei DEWARsche Gefäße mit identischen Säurefüllungen; in dem einen Gefäß wird das Metall aufgelöst, mit oder ohne Erregung des Magneten.

Die Dauer der Rk. (Fe + HCl) wird durch das Magnetfeld nicht beeinflußt, ebensowenig die gesamte Wärmewrkg., doch beginnt die Rk. im Magnetfeld sofort unter starkem Temperaturanstieg, ohne Magnetwrkg. setzt die Rk. langsamer ein. Die Rk. Zn + HCl wird durch das Magnetfeld nicht beeinflußt. Der Grund, daß beim Fe die Rk. im Magnetfeld relativ rasch und ruhig verläuft, liegt in der regelmäßigen Anordnung der Eisenteilchen; sie werden ferner festgehalten und von den Gasblasen nicht emporgewirbelt. Vielleicht konz. sich im Magnetfeld die $FeCl_2$-Lsg. um das Fe. (Physikal. Ztschr. **9**. 512—19. 1/8. [Mai.] Cöthen [Anh.]. Phys. Lab. d. Polytechn.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. W. Wood, *Über die Emission von polarisiertem Licht durch fluorescierende Gase.* Man hat bisher vergeblich in dem Fluorescenzlicht von Dämpfen nach polarisiertem Licht gesucht. Dem Vf. ist es nunmehr gelungen, unter gewissen Bedingungen nachzuweisen, daß etwa 30% des Lichtes von fluorescierendem *Natrium*- und *Kalium*dampf polarisiert sind. Der Dampf befand sich in einem Stahlrohr, das in der Längsrichtung von einem Lichtbogen beleuchtet wurde. Das Fluorescenzlicht wurde durch ein seitlich angebrachtes Rohr beobachtet; für die Abwesenheit jedweden Nebels im Rohr wurde Sorge getragen. Die Polarisation selbst, die mittels einer SAVART-Platte entdeckt wurde, ist bei relativ niedriger Temp. am stärksten. Es erschien als möglich, daß die bei zunehmender Temp. häufiger werdenden Zusammenstöße depolarisierend wirken, doch verminderte die Ggw. von Stickstoff die Polarisation nicht, so daß diese Hypothese als widerlegt gelten kann.

Die Entdeckung der Polarisation in fluorescierenden Gasen ist für die Erklärung der Lichtemission von seiten der Elektronentheorie von großer Bedeutung, und ebenso für die Deutung des Spektrums der Sonnenkorona, da diese ebenfalls polarisiertes Licht ausstrahlt. Möglicherweise ist die sogenannte *Coronium*linie nur eine Fluorescenzlinie eines bekannten Elementes. (Philos. Magazine [6] **16**. 184—89. Juli.) SACKUR.

J. Stark und **W. Steubing**, *Fluorescenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen.* Nach STARKs Hypothese (Physikal. Ztschr. **8**. 81; C. **1907**. I. 1238) ist die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum von Fluorescenz begleitet; diese Hypothese ist bei Bzl. u. einigen Derivaten bestätigt worden. Die Resultate von Physikal. Ztschr. **9**. 85; C. **1908**. I. 919 werden rekapituliert u. auf ausgewählte organische Substanzen von bekannter Konstitution angewendet. Die zu untersuchenden Lsgg. befinden sich in einem kleinen Trog aus Quarz direkt vor dem Spalt eines kleinen Quarzspektrographen und werden von oben her mit einer Quecksilberlampe aus Quarzglas bestrahlt. Die Versuchsanordnung bei den lichtelektrischen Unterss. muß im Original eingesehen werden. Hier werden die Substanzen nicht in Lsg., sondern in fester Form untersucht, weil die lichtelektrisch unempfindlichen Moleküle des Lösungsmittels die lichtelektrische Empfindlichkeit der wenigen gel. Molekeln verdecken kann. Der Bereich der spektralen Unters. ist 0,25—0,51 μ. Einige Substanzen, wie *Phloroglucin* und *Azobenzol*, *Chinon*, *Nitronaphthalin*, *Anthrol*, *Methylanthracen* (letztere geben beide etwas Anthracen), *Diphenylmethan* u. *Resazurin* sind gegen Bestrahlung empfindlich, wie die Inkonstanz der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt; ebenso ändern sich die Spektra mancher Lsgg. infolge von Veränderungen, welche die ultraviolette Belichtung hervorruft. Der relative quantitative Vergleich der Fluorescenz und der elektrischen Empfindlichkeit der von den Vff. untersuchten Substanzen bezieht sich nur auf die Größenordnung.

Digitized by Google

Es wird eine Reihe von Benzolderivaten ohne fremden Chromophor untersucht; ihre Fluorescenzspektra werden schematisch abgebildet. Die Intensitätsverteilung ist aber von Schichtdicke und Konzentration abhängig. Das Fluorescenzspektrum des *Phloroglusins* ist äußerst schwach, vielleicht weil der Körper, in A. gel., keine Benzolkonstitution besitzt. Die Benzolderivate ohne fremden Chromophor besitzen Fluorescenzbanden, welche wie die zugehörigen Absorptionsbanden in der Richtung von kleineren nach größeren Wellenlängen verlaufen. Das Spektrum des *Benzols* liegt bei den kleinsten Wellenlängen und wird durch Substitution, Kondensation oder Koppelung in der Richtung nach längeren Wellen verschoben. Die Verschiebung wächst bei einem oder bei mehreren Benzolringen mit der Zahl der Substituenten, aber ihr nicht proportional, sondern schwächer. Die CH_3-Gruppe verschiebt am wenigsten, die NH_2-Gruppe am meisten, die OH-Gruppe steht dazwischen; bei den drei Halogenen steigt die Verschiebung mit dem At.-Gew. Durch Substitution werden die einzelnen Banden zu einem breiten, kontinuierlichen Fluorescenzstreifen zusammengeschmolzen; dasselbe gilt, wenn der Ring heterocyclisch wird.

Der Vf. nennt auch solche Körper *Chromophore*, welche eine Färbung im Ultraviolett erzeugen. Chromophore sind Verbb. von mindestens zwei mehrwertigen Atomen mit je einem gelockerten Valenzelektron. Mit Hilfe der gesättigten Valenzelektronen beteiligt sich die Chromophorgruppe am Aufbau des Moleküls.

Die Wrkg. der einzelnen Chromophore wird ausführlich nach STARKs Theorie auseinandergesetzt. Die wechselseitige Wrkg. eines Benzolringes u. eines Chromophors auf die Verschiebung ihrer Absorptionsspektren ist zum Teil sterischer Natur (Substitution), überwiegend aber elektrischer Natur. Da bei der Lockerung der Valenzelektronen Energie im Molekül latent wird, so bedeutet Zunahme der Lockerung Zunahme des Energiegehalts des Moleküls. So erklärt sich die Tatsache, daß von zwei farbigen stereoisomeren Formen die labilere, also energiereichere, eine weiter nach Rot liegende Absorption hat. Wenn die gelockerten Valenzelektronen in gesättigte übergeführt werden, so verschwindet abrupt das Absorptionsspektrum des Chromophors. Substanzen, die einen Chromophor enthalten, aber keinen Benzolring, wie *Salpetersäure* u. *Diacetyl*, zeigen Absorptionsbanden, die in der Richtung nach kürzeren Wellen laufen, aber keine Fluorescenz. Dasselbe gilt für *Harnsäure*, *Murexid* u. *Violursäure* und ihrem K-Salz. Daß die nach kürzeren Wellen laufenden Absorptionsbanden der Chromophore kein Fluorescenzvermögen besitzen, geht auch daraus hervor, daß die Farbstoffe, die Benzolderivate sind und einen Chromophor enthalten, in der Nähe der Absorptionsbande des Chromophors keine Fluorescenz zeigen.

Die Benzolderivate, welche fluorescieren, sind auch lichtelektrisch empfindlich, u. zwar gehen beide Eigenschaften im allgemeinen einander deutlich parallel. Bei stark verdampfenden Körpern konnten die Vff. bei ihrer Versuchsanordnung keine lichtelektrische Empfindlichkeit nachweisen. Die einzige deutliche Ausnahme von der Parallelität ist das *Chininsulfat*, das sehr stark fluoresciert, aber einen schwachen lichtelektrischen Strom gibt. BNO_3, KNO_3 und Diacetyl geben gar keinen lichtelektrischen Strom; Murexid, Violursäure u. violursaures Kalium einen schwachen, obwohl die Absorption bei ihnen stark ist.

Aus den Beobachtungen folgt in Übereinstimmung mit STARKs Anschauungen, daß bei den organischen Substanzen der lichtelektrische Effekt u. die Fluorescenz genetisch miteinander verknüpft sind. Die Wrkg. der Licht- und der Röntgenstrahlen wird miteinander verglichen; ihre Wrkgg. sind physikalisch nur graduell verschieden, chemisch sind sie deutlich verschieden.

Die chemische Rk., welche der Grund zur Fluorescenz ist, besteht in der Wiederanlagerung negativer Elektronen, die im lichtelektrischen Effekt abgetrennt

Digitized by Google

waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Abtrennung und Wiederanlagerung ist groß, so daß die Erregung u. das Verschwinden der Fluorescenz fast momentan dem Beginn u. dem Aufhören der Bestrahlung folgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der *Phosphorescenz* (chemische Dissoziation u. Neubildung von Molekeln) ist, der viel größeren reagierenden Massen wegen, weit langsamer. Im allgemeinen erfolgt bei der Fluorescenz keine Dissoziation oder chemische Umlagerung.

Das Verhalten der Körper, welche einen Benzolring u. einen fremden Chromophor nebeneinander enthalten, läßt sich durch Superposition der beschriebenen Erscheinungen erklären. Im Verhältnis zur Gesamtabsorption erscheint die lichtelektrische Empfindlichkeit solcher Körper gegen die der chromophorfreien Benzolderivate verkleinert, indes um so weniger, je größer die Zahl der Benzolringe gegen die Zahl der Chromophore im Molekül ist. Koinzidiert das Fluorescenzspektrum des Benzolringes mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors, so kann ersteres latent werden, der lichtelektrische Effekt ist aber in der Regel noch zu beobachten. Liegen beide Spektren weit auseinander, so besitzt das Benzolderivat eine merkliche Fluorescenz. Diese Folgerungen der Theorie bewahrheiten sich.

Die Ausdehnung des Fluorescenz- und des Absorptionsspektrums wird ausführlich behandelt. Dabei verteidigt STARK seine Hypothese der Koinzidenz von Absorptions- u. Fluorescenzspektrum, die er zur Erklärung der Sensibilisation benutzt hat (Physikal. Ztschr. 8. 248; C. 1907. I. 1526) gegen KONEN (KAYSERs Handbuch der Spektroskopie, IV.). Die Vff. untersuchen das *Absorptionsspektrum* des *Benzols*, *Naphthalins* und *Anthracens* bei großen Schichtdicken, bezw. Konzentrationen. In dem nach längeren Wellen zu liegenden Teil des Spektrums koinzidiert die Absorption mit der Fluorescenz. Mit steigender Konzentration rückt die Absorption nach längeren Wellen vor und verschluckt die außerhalb des Mediums wahrnehmbare Fluorescenz im kurzwelligen Teil des Spektrums. (Physikal. Ztschr. 9. 481—95. 1/8. [23/6.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

Camille Matignon, *Über eine durch ein gebräuchliches Reagens hervorgerufene Explosion.* (Chem.-Ztg. 32. 607. 24/6. — C. 1908. II. 136.) HÖHN.

F. Richarz, *Die Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit.* II. Abhandlung. (Forts. von S. 476.) Vf. diskutiert weiter die von seiner Theorie geforderten Ausnahmen des Gesetzes. Die Kleinheit des Atomvolumens kann durch gleichmäßige Annäherung aller, aber auch einzelner Atome (Komplexbildung) aneinander bedingt sein. Durch B. von Atomkomplexen ist vermutlich auch das V. von allotropen Modifikationen desselben Elementes (Elemente mit abnormen Atomwärmen, meist Metalloide) zu erklären. Die Komplexbildung muß die Wärmebewegung hindern, so daß nicht mehr alle als frei beweglich in der kinetischen Theorie mitzählen. Bei verschiedenen allotropen Formen desselben Elementes weichen die Werte der Atomwärme um so mehr vom normalen ab, je kleiner das Atomvolumen ist, sind ferner die spez. Wärmen um so kleiner, je kleiner das spez. Volumen (oder je größer die D.) ist (cf. WIGAND, Ann. der Physik [4] 23. 64; C. 1907. I. 1007), zeigt endlich diejenige Form, welche das kleinere Atomvolumen (die größere D.) hat, auch die größere Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur (z. B. für Kohlenstoff nach H. F. WEBER, Ann. der Physik [4] 22. 106. [1907]). — Ebenso beeinflussen auch die verschiedenen Bearbeitungszustände bei den Metallen die spez. Wärme (cf. SCHLETT, Ann. der Physik [4] 26. 201. [1908]).

Als Ursache für das allgemeine Anwachsen der Atomwärmen mit steigender Temperatur kann in Frage kommen (cf. WIGAND), daß zu den wahren spez. Wärmen noch eine Zustandsumwandlungswärme hinzutritt (namentlich in der Nähe von FF.

Digitized by Google

und Umwandlungspunkten). Ferner verlangt die Theorie nur Konstanz von C_v, nicht von C_p; es läßt sich allgemein Zunahme von $(C_p - C_v)$ bei Erwärmung vermuten (durch Best. der kubischen Kompressibilität bei verschiedenen Tempp. zu ermitteln). Aber auch der Wert 6,012 für $A \cdot C_v$ gilt nur für einen „idealen" festen Körper, bei welchem die Verschiebungen des Atomschwerpunktes aus der Gleichgewichtslage immer nur klein bleiben gegenüber den Abständen dieses Schwerpunktes von den der benachbarten Atome (am meisten bei hohen At.-Gew. und nicht zu kleinem Atomvolumen zu erwarten). Führt man in die Ableitung von Formel (7) allgemeinere Voraussetzungen statt der für einen idealen festen Körper ein, so kommt man zu:

$$A \cdot C_v = 6{,}012 - \frac{N}{J} \cdot \frac{d\overline{F_4}}{d\vartheta} \qquad (10)$$

(N Zahl der Atome im Grammatomgewicht A, J mechanisches Wärmeäquivalent, ϑ absolute Temp., F_4 die vierten Potenzen der kleinen Verrückungen des Atomschwerpunktes von dem Ort des Schwerpunktes in der stabilen Gleichgewichtslage, $\overline{F_4}$ Mittelwerte von F_4, über eine längere Bewegungszeit genommen.) Die Einw. der Nachbaratome auf das betrachtete Atom kann sich mit der Temp. sehr wohl in der Weise ändern, daß $dF_4/d\vartheta$ auch seinerseits noch Funktion von ϑ ist. In diesem Falle würde auch C_v von der Temp. abhängig werden. Zieht man weiter den Einfluß der Zusammenballung von Atomen zu Komplexen heran, so hat man:

$$AC_v = \frac{1}{J} \cdot \frac{dN \cdot \overline{E}}{d\vartheta} \qquad (11)$$

($\overline{E}$ die gesamte mittlere Energie eines als frei beweglich angenommenen Atoms.) N und AC_v sind in (11) kleiner als in (10). Die Zusammenballung zu Komplexen wird durch Abkühlung begünstigt (cf. Broniewski, Journ. de Chim. physique **5**. 609; C. **1907**. I. 790). Schließlich wird noch der Einfluß der Ätherenergie, die in Form elektromagnetischer Strahlung im Innern des Körpers vorhanden ist (cf. Planck, Theorie der Strahlung, Leipzig 1906, S. 147) u. der Elektronen (Lorentz, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 237 [1907]; Einstein, Ann. der Physik [4] **22**. 180 u. 800 [1907]) besprochen.

Bei flüssigen Elementen ist die Wärmebewegung ganz analog ihrer unmittelbaren sichtbaren Folge, der Brownschen „Molekularbewegung" von feinen in einer Fl. suspendierten Teilchen zu denken (cf. Seddig, Marburger Sitzungsber., 13. Nov. 1907, S. 128). Im Unterschied von den festen Körpern wandert die mittlere Lage des Atomschwerpunktes, und zwar mit einer gegen die der Oszillationen im allgemeinen kleinen Geschwindigkeit, u. es werden alle möglichen Übergänge von der Bewegung in festen Körpern zu der in Gasen vorhanden sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 146—60. 8/7. [21/5.] Marburg. Physik. Inst. d. Univ.) Groschuff.

James Frederick Spencer, *Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen*. Hierzu ist gut das früher (Journ. Chem. Soc. London **93**. 68; C. **1908**. I. 947) beschriebene Verf., Einw. von Mg auf Alkylhaloide ohne Anwendung von Ä., geeignet. — *Pentan* oder *Isopentan*, B. durch Erhitzen von Amyljodid oder Isoamyljodid mit trockenem Mg, bis nach ½ Min. Rk. eintritt, und tropfenweisen Zusatz von W. nach der Abkühlung. In ähnlicher Weise kann *Benzol* aus Jodbenzol und *Naphthalin* aus α-Bromnaphthalin dargestellt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2302—3. 11/7. [16/6.] London. Bedford College.) Busch.

Digitized by Google

Anorganische Chemie.

Alfred Holt jun. und **Edwin Hopkinson**, *Die Zersetzung von Wasserdampf durch elektrische Funken.* PERROT hat 1861 zuerst gezeigt, daß Wasserdampf durch den elektrischen Funken zerlegt wird, und hat diese Erscheinung als Elektrolyse aufgefaßt. Spätere Verss. von THOMSON und CHAPMAN und LIDBURY (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1301; C. **1902**. II. 1172) erweckten Bedenken gegen diese Annahme und machten es den Vff. wahrscheinlich, daß die räumliche Trennung des Sauerstoffs und Wasserstoffs im Knallgas kein Elektrodenvorgang sei, sondern auf der Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit beider Gase beruht. Diese Auffassung wird nunmehr durch eine größere Anzahl systematischer Verss. bewiesen, in denen die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, der Richtungssinn der Entladung, die Form der Entladungsröhren, die Natur der Elektroden (Pt und Al) und deren Dimensionen variiert werden. Von den letzteren Bedingungen ist die Menge des zerstäubten Metalls und damit die katalytische Wiedervereinigung des zersetzten Knallgases abhängig. Aus allen Beobachtungen geht unzweideutig hervor, daß die Zers. des Wasserdampfes ein thermischer und kein elektrolytischer Vorgang ist. Dementsprechend tritt bei der Zers. von Kohlendioxyd durch den Funken keine räumliche Trennung von Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, weil diese beiden Gase gleiche Diffusionskoeffizienten besitzen. (Philos. Magazine [6] **16**. 92—110. Juli. Manchester. Univ.) SACKUR.

Georges Capelle, *Über die Änderung der Oberflächenspannung des Schwefels mit dem Ansteigen der Temperatur; $S\lambda_1$ und $S\lambda_2$.* Der Vf. bestimmte in sehr exakter Weise die Oberflächenspannung des Schwefels bei Tempp. über seinem Schmelzpunkt, zur Kontrolle in zwei nicht ganz gleich kalibrierten Capillarröhren, mit welchen beiden jedoch dieselben Resultate erhalten wurden. Er verwendete durch Krystallisieren und mehrmalige Dest. im Vakuum gereinigten S und erwärmte mit einem Glycerinbad, mit welchem es gelang, die Temp. während mehrerer Stunden genau konstant zu halten. Die endgültige Einstellung der Capillarhöhe dauerte einige Zeit. — Die Änderung der Oberflächenspannung ist von 125—142° unbeträchtlich, erst von da ab steigt sie (im Gegensatz zu den anderen Fll., bei denen sie sich mit steigender Temp. allgemein vermindert) sehr bemerkbar und schroff (Diagramm im Original). Von 160° an wird der S plötzlich so viscos, daß er im Capillarrohr erstarrt und jede weitere Beobachtung verhindert. — Nach diesen Verss. darf man vielleicht den Schwefel $S\lambda$ (vgl. SMITH, HOLMES, HALL, Ztschr. f. physik. Ch. **52**. 602; C. **1905**. II. 601. 949 u. HOFFMANN, ROTHE, Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 113; C. **1906**. I. 1219) in zwei Varietäten teilen 1. in $S\lambda_1$, der vom F. des S bis 142° existiert, und dessen Oberflächenspannung mit der Temp. kaum merklich wächst, u. 2. in $S\lambda_2$, dessen Oberflächenspannung mit der Temp. bedeutend wächst, und welcher zwischen 142 und 160° existiert; er ist vielleicht ein Gemisch von $S\lambda$ und $S\mu$. Wenn dem so ist, so beginnt die Umwandlung des fl. S bei 142° und ist bei 160° beendet. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen würde eine bedeutende B. von viscosem $S\mu$ stattfinden, bis letzterer ausschließlich vorhanden ist bei 160°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 764—67. 5/7. Inst. de Chimie Gén. Univ. de Liège.) BLOCH.

K. Drucker und **B. Kranjavi**, *Die Überführungszahl der verdünnten Salzsäure.* Widersprüche in der Anionüberführungszahl für HCl, wie sie einerseits von JAHN und BOGDAN (Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 707; C. **1901**. II. 455), andererseits von

Digitized by Google

NOYES und SAMMET (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 49; C. **1903**. I. 912) in sehr sorgfältiger Unters. gefunden worden sind, haben vorliegende Experimentalstudie der Fehlerquellen verursacht. Vff. haben nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 26) benutzt, der einen großen Überführungseffekt leistet, dessen Kathode hoch über der Anode *A* liegen muß, weil an ihr die Fl. leichter wird, u. in dem so viel Fl. vorhanden ist, daß nicht nur eine, sondern mindestens 3 oder 5 Mittelschichten *Mα*, *Mα'* etc. untersucht werden können. Der App. stand nicht im Thermostaten, sondern in Luft von Zimmertemp. 18 bis 21° oder wurde durch einen Gasofen auf ca. 30° erwärmt. Die Elektroden waren aus Pd, die Anode mit H_2 beladen, die Kathode möglichst gasfrei. Eine besondere Sorgfalt wurde auf die Herst. reiner HCl verwendet. Die Analysenmethoden wichen von den allgemein gebräuchlichen nur wenig ab. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Zusammenfassend glauben die Vff. schließen zu dürfen, daß die Überführungszahl des Chlors in hochverdünnter HCl bei 18° wahrscheinlich mindestens 0,170 beträgt. Der Beweglichkeitswert für Wasserstoff beträgt danach höchstens 313. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 731—42. 2/6. [März.] Leipzig u. Agram.) LEIMBACH.

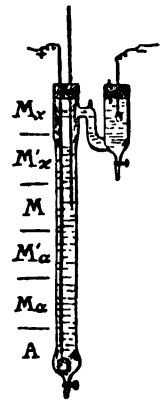


Fig. 26.

H. Baubigny, *Beitrag zur Kenntnis der durch Bromsäure und Jodsäure bewirkten Oxydationserscheinungen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 767—71. 5/7. — C. **1908**. II. 137.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ephraim, *Über die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Jod.* Der Vf. kommt zu nachstehenden Schlußfolgerungen: 1. Durch Zusammenschmelzen von Jod u. Schwefel entstehen nur Gemische, keine Verbb., wie aus dem Schmelzdiagramm (vgl. das Original) hervorgeht (vgl. auch SMITH, CARSON, Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 200; C. **1908**. I. 707). 2. In einer gemeinsamen Lsg. von J u. S in CS_2 existieren die beiden Elemente in unverbundenem Zustande, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen zu schließen ist. 3. Die beiden in der Literatur (SCHNEIDER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 498 u. POGG. Ann. **111**. 249; C. **88**. 137) beschriebenen *Doppelverbb. von Jodschwefel mit Arsentrisulfid*, resp. $SnSJ_2$ existieren nicht; die erstere ist ein Gemisch von As_2S_3 mit einer bei der Darst. stets variierenden Menge Jod, die zweite ein Gemisch von Zinntetrajodid u. Schwefel.

Aus dem experimentellen Teil sei hervorgehoben: Jod nimmt etwa 7—8% S auf, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel scheint auch mit sehr geringen Mengen Jod keine Mischkrystalle zu geben. Das Eutektikum der Jod-Schwefel-Mischung liegt bei einem Gewichtsprozentgehalt von etwa 52,3% S, entsprechend einem Molekularprozentgehalt von 81,3% S_2; der F. der eutektischen Mischung ist 65,7°. — Vielleicht übt das Jod (nach den Bestst. der Siedepunktserhöhung in CS_2) eine gewisse spaltende Wrkg. auf die komplizierten Moleküle des S aus. — Der eutektische Punkt der Schmelze *Zinntetrajodid und Schwefel* liegt bei 93,7°, die eutektische Mischung entspricht einem S-Gehalt von etwa 68—69 oder etwa 18—19 Gewichtsprozenten. Zwischen 0 und 30—35 Molekularprozenten (4—5 Gewichtsprozenten) scheint B. von Mischkrystallen stattzufinden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 338—52. 13/6. [18/4.] Anorg. Lab. der Univ. Bern.) BLOCH.

Pio Lami, *Das Jod-Jodidmolekül* (*La molecola jodo-jodurata*). Schon die andere Färbung, die auftritt, wenn man zu Jodwasser KJ fügt, zeigt, daß beim Lösen des

Digitized by Google

KJ chemische Rkk. mit dem gel. Jod auftreten. In KJO_3-Lagg. löst sich Jod wie in reinem W. Überführungsverss. mit Jodjodkaliumlagg. werden beschrieben und Bestst. des Leitvermögens und der Löslichkeit des Jods in konz. KJ-Lagg. werden ausgeführt. Der Vf. leitet für das Ion die Formel KJ_3, für das nicht dissoziierte Molekül die Formel KJ_3 ab. Erniedrigt man in einer Lag., die an KJ ungesättigt, aber an Jod gesättigt ist, die Dissoziation, so nimmt die Lag. neues Jod auf. Steigt die Dissoziation (durch Verdünnen einer konz. Lag. von KJ + Jod), so fällt aus einer an Jod gesättigten Lsg. ein Teil des Jods aus. (Boll. Chim. Farm. 47. 435—41. Juli. [3/7.] Forli.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lewis A. Youtz, *Über die Reinheit und Flüchtigkeit von gefälltem Antimonsulfid.* Die annähernd genauen Werte, welche man bei der *Best. des Antimons* durch Fällung als Sulfid in Ggw. von HCl, Erhitzen des trockenen Sulfids in einer CO_2-Atmosphäre u. Wägen erhält, entstehen nur durch Kompensation von Fehlern. Aus dem Chlorid gefälltes Antimonsulfid braucht große Mengen Waschwasser, bis letzteres chlorfrei erscheint, und dann enthält der Nd., ob Sb_2S_3 oder Sb_2S_5, immer noch Chloride, bis 2,47% Chlorid berechnet als SbOCl und in einem Falle, in welchem der Sulfidniederschlag ½ Stde. im CO_2-Strom bis 250° erhitzt wurde, sogar noch 4,05% berechnet als $Sb_4O_5Cl_2$. Weinsäure ist anscheinend ohne Wrkg. auf die vom Nd. zurückgehaltene Menge von Chloriden. Löst man den Nd. in chloridfreiem Schwefelammonium und fällt ihn wieder mit chloridfreier Essigsäure, so ist er wieder chloridhaltig, und selbst nach 9-stünd. Erhitzen auf 250° enthält er noch 0,10% Cl. — Werden diese unter verschiedenen Bedingungen gefällten Ndd. nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° in einer CO_2-Atmosphäre auf etwa 250° erhitzt, so wird hartnäckig Chlorid zurückgehalten, welches die Flüchtigkeit verursacht, so daß man bei Chloridgegenwart bei 250° keine konstanten Resultate erhält. Trotzdem werden bei der Analyse quantitative Resultate erhalten; in keinem Falle übersteigt der Irrtum 0,3% und beträgt gewöhnlich 0,1—0,2% auf metallisches Sb berechnet; das rührt von der annähernden Gleichheit des Mol.-Gew. von Sb_2S_3, SbOCl und $Sb_4O_5Cl_2$ her. Wird aber länger als ½ Stde. erhitzt — diese Zeit genügt, um den freien oder als Sb_2S_5 gebundenen S zu verflüchtigen u. das Sulfid in die schwarze Form überzuführen —, so wächst der Fehler stark infolge der Flüchtigkeit des Chlorids. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 975—79. Juni. Chem. Lab. LAWRENCE Univ. Appleton. Wis.) BLOCH.

L. Arzalier, *Untersuchungen über einige saure Sulfate des Kaliums.* Der Vf. bestimmte die Bildungsbedingungen der verschiedenen von MARIGNAC, SCHULTZ, BERTHELOT u. LESCOEUR studierten *sauren Kaliumsulfate.* I. Einw. von H_2SO_4 auf K_2SO_4 in wss. Lsg. Entgegen MARIGNAC fand der Vf. nicht neutrales K_2SO_4 beim Verdampfen einer verd., wss. Lsg. von gleichen Molekülen K_2SO_4 u. H_2SO_4; er erhielt sofort rhomboedrische Krystalle von $3K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$; bei weiterer Konzentration der Mutterlaugen setzen sich am Boden der Schale hexagonale Tafeln von gleicher Zus. (schon von MARIGNAC beschrieben), an den Wänden rechteckige Prismen der Verb. $7K_2SO_4 \cdot 6H_2SO_4 \cdot H_2O$ ab; bei weiterem Verdampfen entstehen Krystalle der Zus. $4K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$ (bereits von BERTHELOT mit 1 Mol. H_2O weniger beschrieben); haben die Mutterlaugen bei 19° eine Zus. von etwa $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 50H_2O$ erreicht, so scheiden sich Krystalle der Zus. $K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$ ab. Enthält die Lsg. ursprünglich überschüssige H_2SO_4, so entsteht nicht die Verbindung $3K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, sondern sofort die Verb. $7K_2SO_4 \cdot 6H_2SO_4 \cdot H_2O$ usw. — II. Einw. von konz. H_2SO_4 auf neutrales K_2SO_4. Nach SCHULTZ erhält man die Verb. $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$ nicht rein; zu seiner Darst. entwässert man das Salz $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ bei 150° in einem Strom eines trockenen, inerten Gases. Dieses Salz entsteht,

Digitized by Google

wenn man die Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4 in 6 Mol. 98%ig. H_2SO_4 mehrere Tage sich selbst überläßt. Mit 6 Mol. 100%ig. H_2SO_4 bilden sich perlmutterglänzende Blättchen der Zus. $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$. — III. Thermische Studien:

	Lösungswärme bei 19° Cal.	Hydratationswärme Cal.	Neutralisationswärme Cal.	Fixierungswärme Cal.	Fixierungswärme Cal.
$K_2SO_4 \cdot {}^1/_2 H_2SO_4$ . .	−8,559	—	0,6704	+7,2672	+21,801
$K_2SO_4 \cdot {}^3/_4 H_2SO_4$ . .	−5,718	—	−1,118	+11,062	+14,75
$K_2SO_4 \cdot H_2SO_4$ . . .	−7,28	—	−1,2424	+16,69	+16,69
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$ . . .	+21,455	—	−1,727	+21,53	+7,18
$4K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$	−28,255	+5,383	Einw. von n Mol gelöst.	von n Mol.	bezogen
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$	+15,945	+5,510	H_2SO_4, 1 Mol = 4 l, auf	H_2SO_4 fest auf 1 Mol.	auf 1 Mol H_2SO_4 fest
$K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 3H_2O$	+5,195	+16,26	1 Mol K_2SO_4, gelöst in 8 l	K_2SO_4	

Das Hydrat $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 \cdot H_2O$ ist danach keine wohldefinierte Verb. Die Existenz der Verb. $K_2SO_4 \cdot {}^3/_4 H_2SO_4$ ist thermisch nicht bewiesen. Diese Verb. bildet sich nur im hydratisierten Zustande in Ggw. von W. dank der Hydratationswärme (+5,383). Die Existenz einer stärker sauren Verb. als $K_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4$ erscheint aus thermischen Gründen unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 129—31. 13/7.)

BLOCH.

J. C. Mc Lennan, *Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen* (cf. S. 485). Der Sättigungsstrom blieb konstant, sobald die Salzschicht dicker als 3 mm war. Eine normale Eigenschaft des K-Atoms kann die geringe Aktivität nicht sein. Die geringen Werte der Aktivität, die ELSTER u. GEITEL in einem Salzbergwerk gefunden haben, bestätigen die gleiche Ansicht für das *Natrium*. Bei keinem K-Salz ändert eine Erhöhung auf ca. 1000° die Aktivität merklich. Elektrolyse, Umkrystallisieren, Fällen mit $(NH_4)_2CO_3$ reichert die Aktivität nicht an, vielleicht Lösen in Ä., doch war der Anstieg der Aktivität zu schwach, um Sicheres auszusagen. (Physikal. Ztschr. **9**. 510—12. 1/8. [15/4.] Toronto. Phys. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Henry Basset jr., *Beiträge zum Studium der Calciumphosphate.* (Fortsetzung von Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 34 und 49; C. **1907**. I. 1241.) III. *Das System CaO-P_2O_5-H_2O.* Durch Löslichkeitsbestst. und Dilatometerverss. wurden folgende *Quintupelpunkte* des Systems aufgefunden: Bei 36° spaltet sich $1(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$ in 0,9985 $CaHPO_4$ + 0,000384 $(Ca_2P_2O_8 \cdot H_2O)$ + Lsg. (2,00036 H_2O + 0,00033 CaO + 0,00036 P_2O_5); bei 21° $1(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$ + 0,138 $(CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O)$ in 1,0747 $CaHPO_4$ + Lsg. (2,374 H_2O + 0,10007 P_2O_5 + 0,0627 CaO); bei 152° $1(CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O)$ in 0,495 $CaH_4P_2O_8$ + 0,427 $CaHPO_4$ + Lsg. (1,80 H_2O + 0,292 P_2O_5 + 0,078 CaO). Wegen der sehr großen Langsamkeit der Umwandlungen konnten die beiden ersten nur beim Erwärmen beobachtet werden; die Umwandlung bei 36° muß erst durch längere starke Überhitzung (auf etwa 65°) eingeleitet werden. Die Umwandlung bei 152° wurde durch Löslichkeitsverss. ermittelt; sie scheint leicht in beiden Richtungen stattzufinden; wegen der geringen Volumenänderung war eine dilatometrische Best. derselben nicht möglich, auch liegt der Punkt außerhalb der Siedegrenze; bei raschem Erhitzen im Schwefelbade fand sie bei 192,5° statt. *Löslichkeit* (nach 7 bis 15-wöchentlichem Schütteln im Thermostaten; das Verf. ist im Original sehr eingehend beschrieben), charakteristische Punkte:

Digitized by Google

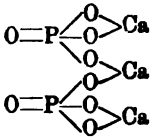
Bodenkörper	Temperatur in °	Zus. der Lsg. % P_2O_5	% CaO
$CaH_4P_2O_8$ + $CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$	50,7	62,01	0,336
„	100	53,71	2,503
„	132 (Kp.$_{745}$)	53,43	4,327
$CaH_4P_2O_8$	169 (Kp.$_{745}$)	63,95	4,489
$CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$ + $CaHPO_4$	115 (Kp.$_{745}$)	43,60	5,623
„	50,7	29,61	5,725
„	40	27,25	5,755
„	25	24,20	5,800
$CaHPO_4$ + $Ca_2P_2O_8 \cdot H_2O$	50,7	0,1435	0,0565
„	40	0,140	0,0515
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ + $Ca_2P_2O_8 \cdot H_2O$	25	0,140	0,0510
$Ca_2P_2O_8 \cdot H_2O$ + $Ca_4P_2O_9 \cdot 4H_2O$	50,7	0,0006	0,0006
„	40	0,00065	0,00065
„	25	0,0015	0,0034
$Ca_4P_2O_9 \cdot 4H_2O$ + $Ca(OH)_2$	25	kleine Spur	0,1131
$Ca(OH)_2$	50,7	—	0,0953
„	40	—	0,102
„	25	—	0,118

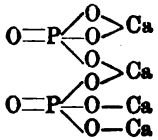
Auf Grund dieser Beatst. und weiterer in der Literatur vorhandener Angaben gibt Vf. eine räumliche Darst. des Systems CaO-P_2O_5-H_2O, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß. Bei 39° ist sehr wahrscheinlich ein weiterer Quintupelpunkt mit den festen Phasen H_3PO_4, $CaH_4P_2O_8$ u. $CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$ u. der Lsg. (71,5 % P_2O_5 + Spur CaO) vorhanden. Die Existenzgebiete für $H_3P_2O_9$, bezw. H_3PO_4, $Ca(OH)_2$ sind wahrscheinlich sehr klein.

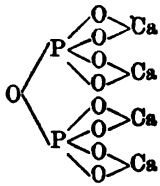
$CaH_4P_2O_8$. D.$^{15,5}_4$ 2,546, D.$^{100}_4$ 2,461. Darst.: 35 g $CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$ werden in einer Pt-Schale mit 20 ccm konz. H_3PO_4 (D. 1,6) gemischt und in einem bereits angeheizten Luftbad langsam auf 170—180° erhitzt und $^1/_2$ Stde. bei dieser Temp. belassen. Man gießt die überstehende klare Fl. möglichst ab, dekantiert nach dem Abkühlen mit Aceton u. wäscht mit Aceton u. Ä. aus. Nach krystallographischen Unterss. von C. F. Herbert Smith ist die Verb. triklin (Achsen a : b : c = 1,9250 : 1 : 0,7332; α = 86° 34′, β = 91° 8′, γ = 96° 17′) und prismatisch. — $CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$. D.$^{16}_4$ 2,220, D.$^{100}_4$ 2,886. — *Dicalciumphosphate.* Außer $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (D.$^{16,5}_4$ 2,306) u. $CaHPO_4$ (D.$^{16}_4$ 2,892, D.$^{100}_4$ 2,886) existieren keine weiteren Hydrate. Die Löslichkeit dieser beiden Phosphate ist nur wenig voneinander verschieden; sie werden aber mit verschiedener Geschwindigkeit (das Dihydrat schneller) von W. zers. — *Tricalciumphosphat* besitzt ein sehr enges Existenzgebiet in Berührung mit Lsg. Die bisher dargestellten Präparate, bezw. Mineralien können wahrscheinlich als Hydrogele betrachtet werden, welche ein Gemisch von Di-, Tri-, Tetracalciumphosphat u. $Ca(OH)_2$ enthalten. Die von Reynoso (C. r. d. l'Acad. des sciences 34. 795) beim Erhitzen von $CaH_4P_2O_8 \cdot H_2O$ auf 300° im geschlossenen Rohr erhaltenen Krystalle sind nicht Tricalciumphosphat, sondern wahrscheinlich $CaHPO_4$ gewesen. — *Tetracalciumphosphat* wird durch W. zers. und liefert alkal. Lsgg.

Vf. diskutiert weiter eingehend die Vorstellungen über die Basizität der Phosphorsäure und die Natur der sogenannten basischen Salze. Er betrachtet $Ca_4P_2O_9$ (u. ähnlich auch andere basische Salze) als gewöhnliches Salz, in dem alle Calciumatome Hydroxylwasserstoff vertreten. Gibt man dem Tricalciumphosphat die Formel I., so könnte für Tetracalciumphosphat Formel II. in Frage kommen; da aber nach Hilgenstock (Stahl u. Eisen 6. 525 und 719) ersteres durch Eisen reduziert wird, nicht aber letzteres, so ist für Tetracalciumphosphat Formel III. wahrscheinlicher:

Digitized by Google

I. 

II. 

III. 

Die von WERNER entwickelten Anschauungen haben in bezug auf Einfachheit hier keinen Vorzug; auch ist es weit verständlicher, anzunehmen, daß ebenso, wie bei Meta-, Pyro-, Orthophosphat, auch bei Tetracalciumphosphat die Funktion der S. und nicht die der Base sich geändert hat.

Endlich erörtert Vf. noch den *Zustand der Phosphate im Boden*. Aus den Unterss. der Bodenwässer von WHITNEY u. CAMERON [Bulletin Nr. 22. U.S. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils (1903)] ergibt sich in Verb. mit den Verss. des Vf., daß in den löslicheren Anteilen des Bodens $Ca_4P_2O_9 \cdot 4H_2O$ vorhanden ist, in einigen Fällen (kalkarme Böden) auch wohl Tricalciumphosphat. Die schwach saure Rk. der Bodenwässer ist durch gel. CO_2 bedingt (die Rk. wird alkal. beim Erhitzen oder beim Durchleiten von CO_2-freier Luft). (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 1—55. 8/7. [3/4.] Liverpool. WILLIAM GOSSAGE Chem. Lab. Univ.) GROSCHUFF.

de Forcrand, *Über die Hydrate des Strontians und Baryts*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 802; C. **1908**. I. 1919.) I. Strontian. Das Hydrat $SrO \cdot 9H_2O$ verliert im Vakuum bei 10° im Laufe einer Woche 7 Mol. W., zeigt aber erst nach einem Monat die konstante Zus. $SrO \cdot H_2O$. Wird das Hydrat $SrO \cdot 9H_2O$ in einem H-Strom auf 45—50° erhitzt, so gelangt man nach 2 Stdn. zum Hydrat $SrO \cdot 2H_2O$, nach einem Tage zum Hydrat $SrO \cdot H_2O$, wo Gewichtskonstanz erreicht ist. Es existiert also sicher ein Hydrat $SrO \cdot 2H_2O$, doch besitzt dasselbe bereits bei 10° eine solche Neigung zum Verwittern, daß seine Existenz nur durch die Verlangsamung der Entwässerung, nicht aber durch eine Gewichtskonstanz bewiesen werden kann. Erhitzt man das Hydrat $SrO \cdot 9H_2O$ im H-Strom direkt auf 95°, so erhält man in 2 Stdn. das Monohydrat. Letztere Verb. schmilzt bei 375° und ist bis 500° völlig beständig, um erst bei 540° im H-Strom weiter W. zu verlieren. Nach 7—8-stdg. Erhitzen gelangt man zu einer neuen Grenze, die einer zwischen $SrO + 0{,}22$ und $+0{,}06$ schwankenden Zus. (im Mittel $SrO + 0{,}14H_2O$) entspricht. Wahrscheinlich bilden sich hierbei Gemische von verschiedenen kondensierten Hydraten von ziemlich gleicher Dissoziationsspannung. Um völlig wasserfreies SrO zu erhalten, muß man mehrere Stunden auf 850° erhitzen. Das wasserfreie SrO ist eine weiße, voluminöse, amorphe Substanz.

II. Baryt. Das Hydrat $BaO \cdot 9H_2O$ geht im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. innerhalb 10 Tagen in das Hydrat $BaO \cdot 2H_2O$ über, welches auch im Laufe mehrerer Wochen sein Gewicht nicht ändert. Das gleiche Hydrat erhält man bei 45° in einem H-Strom in 15 Stdn. Bei 95° gelangt man vom Hydrat $BaO \cdot 9H_2O$ in einigen Stunden zum Monohydrat $BaO \cdot H_2O$, welches bei 325° schm. und bis 600° unverändert bleibt. Bei 660° wird das Monohydrat im H-Strom innerhalb mehrerer Tage, bei 780° innerhalb 2—3 Stdn. völlig wasserfrei. Beim Baryt scheinen sich Verbb. zwischen $BaO \cdot H_2O$ und BaO nicht zu bilden.

Calorimetrische Bestst. Die Lösungswärme der beiden Verbindungsreihen ist die folgende:

$SrO + 9H_2O$	−14,27 Cal.	$SrO + H_2O$	+10,33 Cal.
$SrO + 2H_2O$	+ 5,26 „	$SrO + 0{,}14H_2O$ . . .	+26,10 „

Digitized by Google

SrO	$+29{,}76$ Cal.	$BaO + H_2O$	$+11{,}40$ Cal.
$BaO + 9H_2O$	$-14{,}50$ „	BaO	$+35{,}64$ „
$BaO + 2H_2O$	$+ 7{,}06$ „		

Hieraus ergeben sich für die Fixierung von einem Mol. fl. W.:

an $SrO \cdot 2H_2O$	zur B. von	$SrO \cdot 9H_2O$	$+ 2{,}79$ Cal.
„ $SrO \cdot H_2O$	„	$SrO \cdot 2H_2O$	$+ 5{,}06$ „
„ $SrO \cdot 0{,}14H_2O$	„	$SrO \cdot H_2O$	$+18{,}34$ „
„ SrO	„	$SrO \cdot 0{,}14H_2O$	$+26{,}14$ „
„ $BaO \cdot 2H_2O$	„	$BaO \cdot 9H_2O$	$+ 3{,}08$ „
„ $BaO \cdot H_2O$	„	$BaO \cdot 2H_2O$	$+ 4{,}34$ „
„ BaO	„	$BaO \cdot H_2O$	$+24{,}24$ „

An die Resultate dieser Beststt. knüpft Vf. eine Reihe von Betrachtungen, aus denen u. a. hervorgeht, daß die sogen. normalen Hydrate $M(OH)_2$ in Wahrheit Polymere sind, entstanden unter Wärmeabsorption aus den bereits polymerisierten Hydraten $+ 2H_2O$, und daß diese Erscheinungen sich wahrscheinlich bei der B. des SrO und BaO fortsetzen, so daß diese Oxyde in Wirklichkeit die Zus. $(SrO)_n$ und $(BaO)_n$ besitzen werden. — Auch bei der Umwandlung von $CaO \cdot H_2O$ in CaO werden analoge Erscheinungen auftreten. — Der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 217; C. **1908**. I. 1028) als Lösungswärme des Strontiumoxyds angegebene Wert $+30{,}80$ Cal. ist in $+29{,}76$ abzuändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 165—69. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Max Gröger, *Über Ammoniumdoppelchromate.* Vf. versuchte, ebenso wie von Kaliumchromat (Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 185; C. **1907**. II. 516) solche mit Ammoniumchromat herzustellen. Zu diesem Zweck war die Darst. von letzterem Salz in reinem Zustand notwendig, die aus den Komponenten NH_3 u. CrO_3 in verd. Lsg. über Ammoniumdichromat gelang. Die Doppelchromate wurden mit konz. Metallsalzlsgg. aus der kalt gesättigten Ammoniumchromatlsg. gefällt. Die Fällungen wurden nur abgesaugt, nicht gewaschen. Aus der Zus. der Mutterlauge und dem Gehalt der Rohndd. an Ammoniumchlorid wurde die Zus. der Fällungen berechnet. — *Ammoniumbariumchromat*, $BaCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4$, blaßgelbe, sechsseitige Täfelchen. — *Ammoniumstrontiumchromat*, $SrCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4$, hellgelbe, trübe Krystallaggregate. — *Ammoniummagnesiumchromat*, $MgCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 6H_2O$, das bereits von BRIGGS beschrieben worden ist. — *Ammoniumsinkchromat*, $4ZnO \cdot 7NH_3 \cdot 6CrO_3 \cdot 5H_2O$, dunkelgelbe Körner. — *Ammoniumcadmiumchromat*, $2CdCrO_4 \cdot 2(NH_4)_2CrO_4 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, streifige Prismen, und $CdCrO_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$, kleine Krystallkörner. — *Mercuridiammoniumchromat*, $Hg(NH_3)_2CrO_4 + H_2O$, gelber Nd. — *Ammoniumnickelchromat*, $2NiCrO_4 \cdot 2(NH_4)_2CrO_4 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$, rotbrauner, aus mkr. kleinen Prismen bestehender Nd. — Die von BRIGGS aufgefundene Verb. $NiCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2NH_3$ wurde auch als dunkelrotbrauner, krystallischer Nd. erhalten. — *Ammoniumkobaltchromat*, $3CoCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 3H_2O$, dunkelrotbraune, undurchsichtige Körner. — *Ammoniumsilberchromat*, $3Ag_2CrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4$, granatbraune, eckige Körnchen. — *Ammoniumbleichromat*, $PbCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4$, gelber, körniger Nd. Über die Konstitution der Verbb. vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 412—26. 23/6. [30/4.] Wien. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) MEUSSER.

Italo und Lilio Bellucci, *Über die Schwefelverbindungen von Nickel und Kobalt.* (Gaz. chim. ital. **38**. I. 635—48. — C. **1908**. I. 927.) ROTH-Cöthen.

S. Kinoshita, *Kondensation der Aktinium- und Thoriumemanation.* RUTHER-

Digitized by Google

FORD und SODDY haben gezeigt (Philos. Magazine [6] **5**. 561; C. **1903**. I. 1330), daß sich Radiumemanation bei —150° kondensiert, und daß zwischen den Tempp. der vollständigen Verflüssigung und der vollständigen Verdampfung nur ein geringer Unterschied besteht. Thoriumemanation dagegen beginnt bereits bei —120° sich zu verflüssigen, die Kondensation ist jedoch erst bei —150° vollständig; außerdem ist der Betrag des verflüssigten Gases von der Natur des indifferenten, gleichzeitig anwesenden Gases abhängig. Ähnliche Verss. mit Aktiniumemanation werden durch deren raschen Zerfall erschwert, doch gelang es durch rasches Arbeiten und Anwendung starker Aktiniumpräparate Resultate zu erzielen. Auch hier zeigte sich, daß man zwischen —120 und —150° nur einen gewissen Bruchteil kondensieren kann, der vom Druck abhängig ist. Mit steigendem Druck wird der Unterschied der Tempp., bei denen sich z. B. 5 und 95% der Emanation kondensieren, immer geringer. Thoriumemanation verflüssigt sich zu gleichem Bruchteil wie Aktiniumemanation bei etwa 2—3° höherer Temperatur als diese. (Philos. Magazine [6] **16**. 121—31. Juli. Manchester. Physical Lab. OWENS College.) SACKUR.

Bertram B. Boltwood, *Über die Lebensdauer des Radiums.* Zusammenstellung der älteren einander widersprechenden Zahlen. Rekapitulation der Entdeckung des Ioniums. — Der Vf. scheidet das Ionium aus bestimmten Mengen gewisser Uranmineralien ab u. vergleicht die von dem abgeschiedenen Ionium in bekannten Zeiträumen erzeugten Radiummengen mit den ursprünglich mit ihm vergesellschaftet gewesenen Radiummengen. Behufs letzterer Messung wird die Aktivität der Gleichgewichtsmenge der von einer kleinen Mineralprobe entwickelten Emanation mit der Aktivität der Emanation aus einer Lsg. von bekanntem Ra-Gehalt verglichen. Die Ioniumlsgg. werden in Röhrchen eingeschmolzen u. die Ra-Emanation von Zeit zu Zeit durch Auskochen ausgetrieben und gemessen. — Die Ioniumlsg. I. wird aus 1 kg Carnotit (enthaltend 90 g U und $3{,}1 \times 10^{-5}$ g Ra) hergestellt und 539 Tage untersucht. Sie führt zu einer Halbwertperiode von 3100 Jahren; Lsg. II., aus demselben Material hergestellt, gibt den Wert 2400 Jahre. Lsg. III. aus 200 g Uraninit von Joachimsthal ($4{,}26 \times 10^{-5}$ g Ra enthaltend) gibt ebenfalls 2400 Jahre. Die Herstellung von Lsg. V aus sehr reinem Uraninit von North Carolina wird ausführlich beschrieben. Die in den 40 g des Minerals enthaltene Ra-Menge wird zu $1{,}07 \times 10^{-5}$ g angenommen, die jährlich erzeugte Menge zu $3{,}72 \times 10^{-9}$ g gefunden; der sich jährlich umwandelnde Bruchteil des Ra ist $3{,}48 \times 10^{-4}$, die Halbwertszeit 1990 Jahre. Ein fast identischer Wert ($3{,}42 \times 10^{-4}$) ergibt sich aus den ersten 4 Lsgg. nach einer anderen Methode. Die in den Ioniumlsgg. erzeugte Emanation war entgegen GIESELS Befund (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3011; C. **1907**. II. 1151) mit der Ra-Emanation in jeder Hinsicht identisch.

Die Umwandlung des Ioniums erfolgt verhältnismäßig langsam, da das Anwachsen des Ra in den Ioniumlsgg. während der Beobachtungszeit konstant war. Der Schluß ist also gerechtfertigt, daß das Ionium der Stoff ist, aus dem sich unmittelbar das Ra bildet. Die nach dem unmittelbaren Verf. des Vf. gefundene Zahl der Zerfallskonstanten des Ra [$3{,}48 \times 10^{-4}$ (Jahr) $^{-1}$] und der Halbwertszeit (ca. 2000 Jahre) stimmt mit der letzten von RUTHERFORD auf Grund von umständlichen theoretischen Betrachtungen vorausgesagten sehr nahe überein. (Physikal. Ztschr. **9**. 502—10. 1/8. [24/3.] New Haven. Conn. Sloane Lab. Yale Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

T. E. Thorpe, *Das Atomgewicht des Radiums.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 443 bis 456. — C. **1908**. I. 2135.) MEUSSER.

George Mc Phail Smith, *Über die relative Beständigkeit, resp. die Konstitution der verdünnten Amalgame der Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle.* Vf. ist der Ansicht,

Digitized by Google

daß die Unterss. RAMSAYs, TAMMANNs u. a. nur lehren, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle in verd. Quecksilberlagg. entweder in Form der Einatomigkeit oder aber als Verbb., die nur ein Atom des amalgamierten Metalls im Molekül enthalten, vorhanden sind. Das letztere zu beweisen, ist das Ziel der Arbeit. Zu diesem Zweck zeigt er, daß das Verhalten der Metalle in den Amalgamen wesentlich anders ist als das der reinen Metalle, und daß die relative Beständigkeit der Amalgame von K, Rb, Cs gegenüber HCl (0,025-n.) in gleicher Folge zunimmt, die H_2 Entw. abnimmt. Gegen Ammoniak sind die Amalgame in derselben Reihenfolge reaktionsfähig. K, Rb, Cs vermögen ferner unter den vom Vf. gewählten Bedingungen Natrium aus seinem Amalgam in den relativen Verhältnissen K : Rb : Cs = 23,68 : 26,87 : 32,69 zu verdrängen. Die Mercuride der Metalle sind in derselben Reihe zunehmend beständig. Zur Bestätigung dieser Resultate u. um die elektromotorische Reihe der Alkali- und Erdalkaliamalgame ausfindig zu machen, wurden polarimetrische Verss. mit äquimolaren Amalgamen, die durch Verdünnung mit Hg hergestellt wurden, vorgenommen. Daraus ergibt sich die elektromotorische Reihe der äquimolaren verd. Hg-Lagg. wie folgt: + Li, Ca, K, Rb, Cs, Na, Sr, Ba im Gegensatz zu der der freien Metalle + Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca. — Es ist also auch hieraus zu schließen, daß in den verd. Amalgamen die Metalle nicht in freiem, einatomigem Zustand, sondern als Hg-Verbb. vorhanden sind.

Anhang. Vf. rechnet nach den von v. WOGAU (Ann. der Physik [4] **23**. 345; C. **1907**. II. 514) gefundenen Werten der Diffusionskonstanten die relative Anzahl Atomgeww. aus, die in einem Tage durch 1 qcm hindurchdiffundieren, u. erhält mit diesen Zahlen als Ordinaten, den At.-Geww. als Abszissen zwei Kurven mit Zn, Cd, Sn u. Pb einerseits, Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba u. Tl andererseits. Jene Metalle sind nicht imstande, mit Quecksilber Verbb. zu bilden. Die Diffusionskonstanten der Stoffe sind nicht sehr voneinander verschieden, sie sind im allgemeinen um so kleiner, je größer das Mol.-Gew. ist. Es verhalten sich also die mit Hg Verbb. eingehenden Stoffe anders als die übrigen, wodurch wiederum eine Stütze für die vom Vf. vertretene Anschauung gefunden worden ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 381—98. 23/6. [3/4.] Urbana, Ill. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

P. A. **Meerburg**, *Das ternäre System: Sublimat, Chlorammonium und Wasser bei 30°*. Vf. bestimmte die Isotherme 30° in gleicher Weise wie bei seinen früheren Unterss. (Ztschr. f. anorg. Ch. **37**. 199; **45**. 1. u. 324; C. **1903**. II. 1231; **1905**. I. 1632; II. 97). Löslichkeit (Gleichgewicht in 2—3 Wochen) bei 30°:

Bodenkörper:	Lösung:	
	% $HgCl_2$	% NH_4Cl
NH_4Cl	—	29,5
$NH_4Cl + HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	50,05	24,79
$HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O + HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$	58,9	20,0
$HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O + 3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	57,0	14,1
$3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O + 9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$	58,65	9,20
$9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl + HgCl_2$	29,65	3,62
$HgCl_2$	7,67	—

$HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ läßt sich bei 30° aus W. umkrystallisieren. Die B. von $9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ (scheinbar amorph, u. Mk. kleine Nadeln) in wss. Lsg. aus seinen Komponenten erfolgt nur sehr schwer; Gleichgewicht trat erst nach 4—6 Wochen ein. Von den in der Literatur angegebenen *Doppelsalzen des Salmiaks mit Sublimat* existieren $HgCl_2 \cdot NH_4Cl$ und $3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 4H_2O$ bei 30° nicht. (Chemisch Weekblad **5**. 429—35. 13/6. [April.]; Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 136—42. 8/7. [22/5.] Utrecht. Lab. d. Oberrealschule.) GROSCHUFF.

Digitized by Google

H. Baubigny, *Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberjodids in Ammoniak.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 772—74. 5/7. — C. **1908**. II. 290.) DÜSTERB.

T. Warynski und **B. Mdivani**, *Studium über die Reduktion der Vanadinsäure durch Jodkalium in Gegenwart von Essigsäure und von Chloressigsäuren.* Es wurden vergleichende Verss. angestellt über die Reduktion von Vanadinsäure durch Jodkalium bei Ggw. von Essigsäure und von Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Eine abgemessene Menge titrierter Ammoniummetavanadatlsg. wurde mit KJ und der zu untersuchenden Essigsäure destilliert und das übergegangene Jod in KJ-Lsg aufgefangen und mit Natriumthiosulfatlsg. titriert. Es zeigte sich, daß die Reduktion der Vanadinsäure am energischsten ist in Ggw. von Trichloressigsäure, am schwächsten in Ggw. von Essigsäure, daß also das Reduktionsvermögen des KJ in einem sauren Medium eine Funktion der elektrolytischen Dissoziation der angewandten S. ist. — Bei Ggw. von Trichloressigsäure führt die Reduktion quantitativ zu V_2O_4, so daß Trichloressigsäure zur *jodometrischen Best. der Vanadinsäure* verwandt werden kann. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 527—28. Aug. Genf. Univ.-Lab. für anal. Chemie.) HENLE.

Marcel Delépine, *Über die Reduktion der Alkalichloroiridate durch Oxalsäure.* Vf. bedauert, die in den Sitzungsberichten der Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux veröffentlichten Arbeiten von VÈZES (vgl. S. 389) übersehen zu haben u. macht zugleich darauf aufmerksam, daß CAREY LEA bereits 1864 (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [2] **38**. 81) die Chloroiridate durch Oxalsäure reduziert habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 198. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

William Arthur Bone und **Hubert Frank Coward**, *Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.* Teil I. *Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen.* (Kurzes Ref. über einen Teil dieser Arbeit nach Proceedings Chem. Soc.: C. **1901**. II. 394.) Zur Unters. der Zersetzungsrkk. von Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen bei Tempp. von 500—1200° wurde der von BONE u. JERDAN (Journ. Chem. Soc. London **71**. 46; C. **97**. I. 582) angegebene App. verwendet, in welchem das zu untersuchende Gas in einem Porzellanrohr erhitzt wird, das mit einem Manometerrohr, einem zur Sammlung schwerer flüchtiger Prodd. dienenden Kondensator und einer automatisch wirkenden Sprengelpumpe verbunden ist; nur wenn unterhalb 700° die Geschwindigkeit der Zers. genügend klein war, wurde der Zirkulationsapp. von BONE und WHEELER (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1076; C. **1903**. II. 653) in Gebrauch genommen. *Methan* ist bei weitem am beständigsten von den vier KW-stoffen und ist ein wichtiges Zersetzungsprod. der drei anderen. Es zerfällt hauptsächlich direkt in Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar hängt die Rk. außer von der Temp., noch von der Oberfläche ab. Bei 700° tritt nur bei sehr großer, dem Gase dargebotener Oberfläche eine merkliche Zers. ein, während bei 985° unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit 60 mal so groß ist wie bei 785°. Die B. geringer Mengen Acetylen und anderer ungesättigter KW-stoffe ist nur zu beobachten, solange die CH_4-Konzentration 60% übersteigt. Aus den Druck-Zeitkurven geht hervor, daß die Zers. des CH_4 eine Rk. erster Ordnung ist; nur zu Beginn zeigt sich eine Abhängigkeit von der Konzentration, es ist dies dieselbe Periode, in welcher auch C_2H_2 etc. zu beobachten sind. Die aus CH_4 entstehende Kohle lagert sich nur an der Oberfläche des Zersetzungsraumes ab und ist besonders hart und glänzend; es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die „Gaskohle" durch Oberflächenzers. des CH_4 im Leuchtgas gebildet wird.

Digitized by Google

Äthan zers. sich im Zirkulationsapp. bei 675° ziemlich schnell unter beträchtlicher Druckvermehrung; der äußere Verlauf der Rk. läßt sich annähernd durch das Schema: $C_2H_6 + C_2H_4 + H_2 = C + CH_4 + H_2$ wiedergeben; Acetylen tritt nur in kleiner Menge auf, ebenso etwas Naphthalin und Teer, aber kein Bzl. Bei 800° ist der Zerfall des C_2H_6 sehr schnell: nach 1 Minute sind mehr als $^4/_5$ zers., C_2H_4 ist noch in größerer Menge vorhanden, eine kleine Menge aromatischer KW-stoffe hat sich gebildet, aber das Verhältnis von $CH_4 : H_2$ beträgt in den gasförmigen Prodd. bereits 0,83; nach 30 Minuten ist es schließlich, nachdem nur noch CH_4 und H_2 vorhanden sind, auf 1,94 gestiegen, ein Befund, der mit dem oben angeführten Schema unvereinbar ist. Man muß vielmehr annehmen, daß die B. von CH_4 in einer Anlagerung von H an gasförmigen C oder wahrscheinlicher an die intermediär auftretenden Gruppen CH_3, CH_2: oder CH_2· besteht. In Übereinstimmung hiermit wird die CH_4-Bildung aus C_2H_6 in Ggw. von $3H_2$ bei 800° beträchtlich gesteigert, so daß ungefähr die Gleichung: $C_2H_6 + 3H_2 = 2CH_4 + 2H_2$ zutreffend ist, während eine Verdünnung des C_2H_6 durch $3N_2$ als Resultat: $C_2H_6 + 3N_2 = C + CH_4 + H_2 + 3N_2$ herbeiführt. Da bei 1000° CH_4 bereits ebenfalls zers. wird, so ist die Zers. des C_2H_6 bei dieser Temp. durch eine schnelle B. und darauffolgende langsame Abnahme des CH_4 bei anfangs schneller und dann langsam fortschreitender B. von Wasserstoff charakterisiert; bei 1140—1185° ist C_2H_6 schon nach 5 Minuten in C, H und CH_4 zerfallen; letzteres zers. sich ziemlich schnell weiter.

Die Umwandlung des *Äthylens* bei 570—580° verläuft sehr komplex: CH_4 bildet sich schnell und dauernd, während die Menge des H und C_2H_6 nach einem Maximum wieder abnimmt; besonders wichtig ist nun bei dieser niedrigen Temp. das Auftreten beträchtlicher Mengen von C_2H_2, durch dessen Polymerisation große Mengen aromatischer KW-stoffe gebildet werden, denn hierdurch unterscheidet sich C_2H_4 von C_2H_6, welch letzteres an Stelle der aromatischen KW-stoffe viel C entstehen läßt. Aber schon bei 800° entsteht aus C_2H_4 wesentlich mehr C und weniger aromatische KW-stoffe, und ebenso tritt die B. von C_2H_2 und C_2H_6 zurück; die stark steigende Menge von CH_4 und das hohe Verhältnis von $CH_4 : H_2$ = über 3 müssen wieder durch Annahme einer direkten Hydrogenation der durch thermische Dissoziation entstandenen Kohlenwasserstoffreste erklärt werden. Bei 950° und noch schneller bei 1180° wird C_2H_4 schnell zers.; als Prodd. sind nur noch C, H und CH_4 neben wenig C_2H_2 zu beobachten.

Acetylen zeigt bei niederen Tempp. (480—500°) eine große Neigung zur Polymerisation und B. hydrierter Prodd. wie C_2H_4 und C_2H_6; schon bei 795—800° verläuft die Zers. des C_2H_2 sehr schnell; mit dem C_2H_2 verschwindet auch C_2H_4 unter den Prodd. und schließlich auch H, so daß nur C_2H_6 und CH_4 übrig bleiben; Polymerisation tritt auch noch ein, doch macht das Aufflammen des Gases beim Eintritt eine Best. des polymerisierten Anteiles unmöglich. Bei noch höheren Tempp. vermindert sich die Polymerisation, deren Optimum bei 600—700° liegt, noch weiter; das Maximum des CH_4 liegt stets in der Nähe des Zeitpunktes, an welchem C_2H_2 völlig verschwindet. — Die Zers. von C_2H_6, C_2H_4 und C_2H_2 erfolgt in der M. des Gases und ist im wesentlichen keine Oberflächenwirkung; die entstehende Kohle ist matt und weich, soweit sie nicht durch Zers. des primär gebildeten CH_4 entsteht. — Nach diesen Resultaten sind die Theorien von BERTHELOT, LEWES und HABER über die Zers. der KW-stoffe durch Hitze, wenigstens soweit sie dem Acetylen eine besondere Bedeutung in diesen Prozessen zuschreiben, recht zweifelhaft geworden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 167—68. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1197—1225. Juli. Leeds. Univ. Departm. of Fuel and Metallurgie; Manchester. Univ. Chem. Departm.) FRANZ.

Digitized by Google

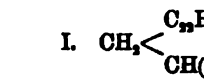
Bernardo Otto, *Über das Magnesiummonobrommonoacetylen.* Vf. kann im allgemeinen die Ergebnisse seiner früheren Arbeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 13. II. 187; C. 1904. II. 943) bestätigen. Die jetzt vollständig durchgeführte Analyse der *Pyridinverb.* des *Magnesiumbromacetylens* ergab die Formel $CH:CMgBrC_5H_5NO(C_2H_5)_2$. Die Ausbeute an Magnesiumbromacetylen ist nur sehr gering. Mit trocknem CO_2 unter starker Kühlung liefert es ganz geringe Mengen *Propinsäure*, $HC:CCO_2H$, neben Benzoesäure, Diphenyl, Bzl. und Brombenzol. Nach Verss. des Vfs. reagiert beim Überleiten von Acetylen über das Phenylmagnesiumbromid kaum der 14. Teil des letzteren mit dem Acetylen, das meiste bleibt unverändert, und so ist auch die B. der früher erwähnten Verbb. bei Einw. von Benzaldehyd zu erklären. Der *KW-stoff*, F., entgegen den früheren Angaben, 209°, ist *Tetraphenyläthan*, $C_{26}H_{22}$ statt $C_{18}H_{14}$ (l. c.); in seinen Mutterlaugen fand sich noch der Ä. des Diphenylcarbinols; ferner ließen sich nachweisen Benzylalkohol und Benzyläther, sowie der bereits früher (l. c.) aufgefundene Ä. des Phenylacetylencarbinols. (Gaz. chim. ital. 38. I. 625—35. 30/6. [Januar.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

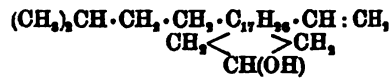
A. Windaus, *Über Cholesterin. XI.* Der Vf. hat die kürzlich von ihm aus Cholesterin erhaltene Tricarbonsäure, $C_{25}H_{40}O_6$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 611; C. 1908. I. 1257) der Einw. von HNO_3 unterworfen. Ein Teil der S. wird hierbei in α-Oxybuttersäure und eine Tetracarbonsäure, $C_{21}H_{30}O_8$, zerlegt, ein anderer Teil in ein Trinitrosubstitutionsprod. übergeführt, das in Aceton und eine Tetracarbonsäure, $C_{22}H_{32}O_8$, gespalten werden kann. — Die Säure $C_{25}H_{40}O_6$, welche aus der früher beschriebenen Diketotricarbonsäure, $C_{27}H_{40}O_4$, durch Oxydation mit HNO_3 an Stelle der bisher verwendeten Chromsäure erhalten wird, erwärmt man mit einem Gemisch von gleichen Volumenteilen Eg. und rauchender HNO_3 auf 75°. Beim Fällen der Lsg. mit h. W. scheidet sich die *Säure* $C_{25}H_{37}O_{12}N_3$ ab. Aus dem mit W. verd. Mutterlaugen dieser S. wird durch Eindampfen, Extrahieren des Rückstandes mit W. u. Einengen der wss. Lsg. über H_2SO_4 die *Tetracarbonsäure*, $C_{21}H_{30}O_8$, gewonnen und aus dem Filtrate der letzteren S. die *α-Oxyisobuttersäure*, $C_4H_8O_3$, als Zinksalz isoliert. — Die *Trinitrosäure*, $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(NO_2)_2\cdot C_{18}H_{28}(CO_2H)_2$, krystallisiert aus Eg. in rhombischen Blättchen, schm. bei 234—235° unter Zers.; wl. in A., Aceton, Eg., Ä. und Essigester, fast unl. in Chlf., Bzl., PAe. u. W., farblos und unzers. l. in Soda und k. KOH; spaltet bei längerem Kochen mit KOH KNO_2 ab; wird von KCN und Anilin nicht verändert, ist gegen Oxydationsmittel, wie rauchende HNO_3 beständig. — $Rb\cdot C_{25}H_{36}O_{12}N_3$. Nadeln aus 50%ig. A. — Saures K-Salz. $K_2\cdot C_{25}H_{34}O_{12}N_3 + C_{25}H_{37}O_{12}N_3$. — Beim Kochen mit Zinkstaub u. Eg. wird die Trinitrosäure unter B. eines amorphen, harzigen Nebenprod. in Aceton und ein *Nitril*, $C_{18}H_{26}(CO_2H)_2\cdot CN$, gespalten; Nadeln u. Prismen aus verd. Essigsäure, sintert gegen 127°; fällt bei 137—138° zusammen. — Beim Kochen mit 5%ig. KOH liefert das Nitril die *Tetracarbonsäure*, $C_{21}H_{32}O_8$; Prismen aus verd. Essigsäure, F. 189° nach vorherigem Sintern; ll. in Eg., Aceton, A., Essigäther; weniger l. in Ä.; wl. in sd. W.: fast unl. in PAe. — $Cs\cdot C_{22}H_{31}O_8$. Nadeln aus A. — Behandelt man das soeben erwähnte harzige Nebenprod. mit KOH u. salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man das *Oxim*, $C_{25}H_{39}O_7N$, einer *Ketonsäure*, $C_{25}H_{38}O_7$, deren wahrscheinliche Zus. $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot C_{18}H_{28}(CO_2H)_2$ ist. Das Oxim krystallisiert aus verd. A. in vierseitigen Blättchen vom F. 230—231°.

Die *Tetracarbonsäure*, $C_{21}H_{30}O_8 = C_{17}H_{26}(CO_2H)_4$ (s. o.), krystallisiert aus k. W. in krystallwasserhaltigen Nadeln, beim Eindampfen der wss. Lsg. auf dem Wasserbade in wasserfreien Prismen oder vierseitigen Tafeln. Die lufttrocknen, wasserhaltigen Nadeln schm. gegen 70° in ihrem Krystallwasser, geben gegen 100° das Krystallwasser ab; es scheiden sich dann Tafeln aus, die bei ca. 234° unter Auf-

Digitized by Google

schäumen schm. Die wasserfreien Tafeln schm. direkt bei ca. 234°. Die über H_2SO_4 getrockneten Nadeln sintern bei ca. 135° zusammen und bilden bei weiterem Erhitzen Tafeln (234°). Die S. ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien; so wird sie weder von schm. KOH angegriffen, noch durch HNO_3, H_2SO_4 + CrO_3 oder $KMnO_4$ in alkal. Lsg. oxydiert; sie addiert kein Brom. — $Cs \cdot C_{21}H_{29}O_3$. Rhombische u. dreiseitige Blättchen aus verd. A. — Die Tetracarbonsäure entsteht auch aus der oben erwähnten Ketosäure, $C_{25}H_{36}O_7$ (dargestellt aus dem krystallisierten Oxim vom F. 230—231°) durch Oxydation mit Eg. + rauchender HNO_3. — Die auf Grund früherer Arbeiten für das Cholesterin aufgestellte Formel I läßt sich unter

I. 

II. 

Berücksichtigung der obigen Unterss. in die Formel II. auflösen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2558—68. 25/7. [16/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Otto Diels, *Zur Kenntnis des Cholesterins.* (VII. Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 544; C. 1908. I. 1156.) Die Mitteilung von DORÉE u. GARDNER, S. 676) über die *Ozonierung des Cholesterins* und *Cholestenons* veranlassen den Vf., über ähnliche Verss. zu berichten. — Der Beweis für die gleiche Struktur des Kohlenstoffskeletts im Cholesterin u. Cholestenon, für welchen die genannten Autoren die Priorität beanspruchen, ist bereits von DIELS und LINN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 260; C. 1908. I. 811) auf indirektem Wege u. von WILLSTÄTTER (S. 390) durch Hydrierung des Cholesterins zu β-Cholestanol erbracht worden. — Läßt man auf das Cholesterin in Chlf.-Lsg. Ozon einwirken, so erhält man beim Verdunsten des Chlf. ein schaumartiges, sprödes Rohozonid, das sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt und jedenfalls mehr O enthält, als der Formel $C_{27}H_{46}O \cdot O_3$ entspricht (vgl. LANGHELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1023; C. 1908. I. 1681). Behandelt man das Rohozonid mit k. A., so verliert es O und geht in ein *Ozonid* $C_{27}H_{46}O \cdot O_4$ über; weißes, kaum krystallinisches Pulver aus sd. Aceton; verwandelt sich bei ca. 140° in einen feinblasigen Schaum und fließt dann zu einer gelblichen Fl. zusammen; sehr beständig, explodiert nicht bei direktem Erhitzen, sondern verbrennt nur lebhaft. — Die Spaltung des Ozonids, sowohl des Rohozonids, wie des aus diesem durch A. gewonnenen Prod. durch W. verläuft nur langsam und unvollständig. Es entsteht als Hauptprod. ein sprödes, gelbes Harz, das noch weiter untersucht werden soll. Neben diesem bildet sich in sehr geringer Menge eine angenehm riechende Verb., die Aldehydcharakter zu besitzen scheint. — Ebenso wie Cholesterin geben nach dem gleichen Ozonisierungsverf. auch Cholesterylacetat, Cholesterylchlorid, Cholestenon u. Cholestenen relativ beständige Ozonide, die sich aus Chlf. als spröde MM. abscheiden. Sie werden durch W. unter B. harzartiger Prodd. angegriffen. Außerdem tritt stets derselbe angenehme Geruch auf, so daß aus allen diesen Ozoniden ein gleiches Spaltstück zu entstehen scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41. 2596—2600. 25/7. [11/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Richard Meyer und **Karl Marx**, *Zur Tautomerie des Succinylchlorids.* R. MEYER und IUGILEWITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 780; C. 97. I. 920) haben früher nachgewiesen, daß die aus dem Silbersalz der Phthalsäure und dem Phthalylchlorid entstehenden Ester identisch sind, daß das Phthalylchlorid also anscheinend tautomer ist. Die Vff. machen jetzt die gleichen Verss. mit der *Bernsteinsäure* und der *Dibrombernsteinsäure* und finden auch hier völlige Identität der auf beide Weisen dargestellten Ester.

Digitized by Google

Ester der *Bernsteinsäure*. *Benzylester*, $C_2H_4(COOC_7H_7)_2$. Flache Säulen aus Bzn., F. 49—50°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Cetylester*, $C_2H_4(COOC_{16}H_{33})_2$. Blättchen aus A., F. 58°, wl. in A., Eg., ll. in Bzl., Chlf., Ä. — *p-Nitrobenzylester*, $C_2H_4(COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$. Nadeln aus A., F. 90°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A. — *o-Nitrobenzylester*, $C_2H_4(COOCH_2 \cdot C_6H_4NO_2)_2$. Krystalle aus Lg., F. 104—105°, ll. in Chlf., wl. in Bzl., A., Lg.

Ester der *Dibrombernsteinsäure*. (Das für diese Verss. nötige *Dibromsuccinylchlorid* wurde entweder aus Fumarylchlorid und Brom bei 140—150° oder aus Succinylchlorid durch Kochen mit Brom dargestellt, Kp_{15-18} ca. 107°.) *Methylester*. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 60—61°. — *Äthylester*. Nadeln aus A., F. 58°. — *Cetylester*, $C_2H_2Br_2(COOC_{16}H_{33})_2$. Krystalle aus viel A., F. 36—37°. — *Benzylester*, $C_2H_2Br_2(COOC_7H_7)_2$. Kurze, dicke Krystalle aus verd. A., F. 92—93°, ll. in Bzl., Ä., Chlf., zwl. in Bzn. und Eg.

Schließlich ließen die Vff. verschiedene Fraktionen des Dibromsuccinylchlorids bei Ggw. von $AlCl_3$ auf Bzl. einwirken. Als Hauptprod. entstand stets *Dibromsuccinophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Chlorid hatte also im Sinne der symmetrischen Formel reagiert. Aus der höher sd. Chloridfraktion war daneben noch eine andere Verb. entstanden, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Dibromsuccinophenon entstand eine bromfreie *Verb.* $C_{28}H_{24}N_2$ (oder $C_{28}H_{22}N_2$), wahrscheinlich $C_6H_5NH \cdot N{=}C(C_6H_5){-}CH{=}CH{-}C(C_6H_5){=}N \cdot NHC_6H_5$. Gelbe Flocken aus A. Erweicht bei 60°. Zers. sich bei ca. 100°. H_2SO_4 löst braun, mit $FeCl_3$ blaugrün. Mit as. Benzylphenylhydrazin entsteht das *Benzylphenylosazon*, $C_{42}H_{36}N_4$, wahrscheinlich $(C_6H_5)(C_7H_7)N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$. Farblose Nadeln, F. 109°. H_2SO_4 löst gelb, mit $FeCl_3$ braunrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2459 bis 2471. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

G. Blanc, *Über eine neue Methode zur Ringschließung der Adipin- und Pimelinsäuren*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 778—80. 5/7. — C. **1907**. II. 685.) DÜSTERBEHN.

P. Quinet, *Bildung von Verbindungen in den Lösungen von Weinsäure und Natriummolybdat*. GERNEZ hat, indem er das $[\alpha]_D$ von Lagg. studierte, die in demselben Volumen eine bestimmte Menge d-Weinsäure und wechselnde Mengen von Natriummolybdat enthielten, aus den Unterbrechungen der Kurve $\alpha = f(p)$ auf die B. von bestimmten Verbb. in der Fl. geschlossen. Vf. hat außer dem $[\alpha]_D$ auch die D., den elektrischen Widerstand und die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lagg. bestimmt, welche in 50 ccm 1,25 g d-Weinsäure und wachsende Mengen von Natriummolybdat enthielten. Trägt man die Molybdatmengen als Abszissen, die Drehungs-, Widerstands- und Gefrierpunktswerte als Ordinaten ein, so erhält man 3 Kurven, die sämtlich auf einer Ordinate einen Knick zeigen, deren Abszisse 2,016 g Natriummolybdat entspricht. Dieser Wert deutet auf eine Verb. von 1 Mol. d-Weinsäure mit 2 Mol. Natriummolybdat hin. Ferner zeigt der Knick der Gefrierpunktskurve bei 1,008 g Natriummolybdat deutlich die Existenz einer Verb. von 1 Mol. d-Weinsäure und 1 Mol. Natriummolybdat an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 203—6. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Ferrario, *Neue Synthesen der Citronensäure*. Vorläufige Mitteilung. Nach CLAISEN und HORI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 120) ist die B. von *Citronensäure* bei Vereinigung von 2 Mol. Essigsäure mit 1 Mol. Oxalsäure unter Austritt von 1 Mol. H_2O anzunehmen. Dementsprechend war auch die B. von Citronensäure, bezw. ihrem *Triäthylester* bei Kondensation von Äthylbromacetat mit dem Diäthylester der Oxalsäure bei Ggw. von Mg zu erwarten nach dem Schema:

Digitized by Google

$$\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2BrCH_2CO_2C_2H_5 + 2Mg = CO_2C_2H_5C\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\CH_2CO_2C_2H_5\\OMgBr\end{matrix} + \begin{matrix}BrMg\\C_2H_5\end{matrix}>O.$$

Der Vers. entsprach der Annahme. 2 Mol. Äthylbromacetat ergaben in äth. Lsg., bezw. Bzn.-Lsg. mit 1 Mol. Oxalsäurediäthylester in Ggw. von 2 Mg die entsprechende Organomagnesiumverb., ein schweres, gelbes Öl, unl. in Ä., das, 3 Stdn. erhitzt, mit mit H_2SO_4 angesäuertem W. zers. und mit Ä. extrahiert wurde. Dabei wurde aus der äth. Lsg. als Rückstand ein Öl der Zus. $C_{12}H_{20}O_7$, Kp.$_{25}$ 215°, erhalten. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 99—100. 23/7. [8/6.] Genf. Organ. Univ.-Lab.)

ROTH Cöthen.

E. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen über die Ketodisäuren.* Unterwirft man den *Oxalbernsteinsäureester* der Verseifung mittels HCl in der Kälte und erhitzt die M. sodann zum Sieden, so erhält man im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \longrightarrow COOH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

α-Ketoglutarsäure, F. 112—113°, welche mit ihrer Ketongruppe sehr leicht reagiert. — Um die Homologen der Ketoglutarsäure darzustellen, kondensierten Vff. den Brenzweinsäure- und Oxalsäureester miteinander in Ggw. von Na-Äthylat und erhielten hierbei den nicht ohne Zers. siedenden *α'-Methyl-α-oxalbernsteinsäureester*, $C_2H_5OOC\cdot CO\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, in ausgezeichneter Ausbeute, der bei der Verseifung wahrscheinlich die *α'*-Methyl-*α*-ketoglutarsäure liefern wird. — Andererseits erhielten Vff. bei der Einw. von Propyljodid auf die Na-Verb. des Oxalbernsteinsäureesters ausschließlich den der Enolform des Oxalbernsteinsäureesters entsprechenden *Propyläther*, $C_3H_7\cdot O\cdot C(COOC_2H_5):C(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, Kp.$_{20}$ 202—203°, der bei der Verseifung mittels HBr Äthylbromid, Propylbromid und *α*-Ketoglutarsäure lieferte. — Wird der *Dioxalbernsteinsäureester* durch kons. HCl in der Kälte verseift und die wss. Lsg. der intermediär entstandenen S. zum Sieden erhitzt, so entsteht an Stelle der erwarteten Diketoglutarsäure *β-Oxy-α-pyron-α'-carbonsäure*, $C_6H_4O_5$, färbt $FeCl_3$ grün, gibt keine Ketonrkk. Beim Erhitzen auf 200° verliert diese S. 1 Mol. CO_2 und geht in *β-Oxy-α-pyron* (*Isobrenzschleimsäure*), $C_5H_4O_3$, über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 198—200. [20/7.*].)

DÜSTERBEHN.

D. Ackermann, *Ein Fäulnisversuch mit Arginin.* Die vom Vf. als *Putridin* bezeichnete, aus gefaultem Pankreasgewebe dargestellte Base (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **54**. 1; C. **1908**. I. 477) hat die Zus. $C_5H_{11}NO_2\cdot HAuCl_4$ und ist identisch mit der durch E. u. H. SALKOWSKI als Fäulnisprodukt bekannt gewordenen *δ-Aminovaleriansäure* (F. 86—87°). Das Chlorid der *δ*-Aminovaleriansäure destilliert trocken erhitzt zum großen Teil unzersetzt. Die *δ*-Aminovaleriansäure scheint ein konstantes Prod. der putriden Zers. von Albuminsubstanzen zu sein. — Um zu unterscheiden, ob die Muttersubstanz der *δ*-Aminovaleriansäure das Arginin ist, ließ Vf. 58 g d-Argininearbonat bei sodaalkal. Lsg. 16 Tage lang faulen. Er konnte kein Tetramethylen, hingegen *optisch-inaktives Ornithin* als Fäulnisprod. isolieren. Das *Au-Sals* des inaktiven Ornithins, $C_5H_{12}N_2O_2\cdot 2(HAuCl_4) + H_2O$ wurde in großen, dunkelorange gefärbten, ziemlich ll. Krystallen erhalten durch Fällung des Chlorids bei Ggw. von HCl mit 33%ig. wss. Goldchloridlsg. — Hellgelbe Nadeln radiär angeordnet, wenn in möglichst wenig kons. HCl durch Erhitzen gel. und erkalten gelassen. Bei 173—175° zers. unter Dunkelfärben und Aufschäumen. *δ*-Aminovaleriansäure wurde bei der Fäulnis nicht gebildet. — Vf. stellte ferner das *Au-Sals des Lysins* dar. Das *Chloraurat des rechtsdrehenden Lysins*, $C_{12}H_{28}N_4O_4\cdot HCl\cdot 3(HAuCl_4) + 2H_2O$, beginnt bei 120° zu sintern, 152—155° klare, rote Schmelze. — Das *Chloraurat des inaktiven Lysins*, $[C_6H_{14}N_2O_2\cdot 2(HAuCl_4)]_2 + H_2O$, zers. bei

Digitized by Google

173—176° unter Aufschäumen, bei ca. 170° Braunfärbung. — Das *Platinat des inaktiven Lysins*, $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, der sich nach langem Stehen über kons. H_2SO_4 oder schneller beim Erhitzen auf 120° beseitigen läßt. Beide An-Salze sind wesentlich weniger l. als die Platinate des inaktiven u. des rechtsdrehenden Lysins. — Die Lysinpräparate gaben keine Fällung mit dem DRAGENDORFFschem Reagens. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 305—15. 28/7. [31/5.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

H. N. Morse und **W. W. Holland**, *Der osmotische Druck von Glucoselösungen bei 10°*. (Vgl. S. 400). Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Messungen wurden unter günstigeren Bedingungen ausgeführt, als die der früheren Versuchsreihen. Sie zeigen, daß bei 10° der osmotische Druck von *Glucoselsgg.* der Konz. proportional ist. Dies ergibt sich am deutlichsten aus dem Mittel der molekularen, osmotischen Drucke. Der mittlere molekulare osmotische Druck aller 10 Konzz. (0,1—1,0-n.) ist 23,80 Atmosphären, bei einem Maximum von 23,87 und einem Minimum von 23,70 Atmosphären. In bezug auf die Proportionalität zwischen Druck und Konz. verhält sich Glucose bei 10° genau wie bei 0 u. 20°. Der Überschuß des osmostischen Druckes über den Gasdruck, der in der Nähe von 0° beobachtet worden ist, ist auch bei 10° nicht verschwunden, da der mittlere molekulare osmotische Druck 23,80 Atmosphären, der mittlere molekulare Gasdruck dagegen 23,09 Atmosphären beträgt. Das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck ist für alle Konzz. im Mittel 1,031, bei einem Maximum von 1,035 und einem Minimum von 1,027. Bei 10° ist demnach der osmotische Druck von Glucoselsgg. um ca. 3% höher, als der Gasdruck. Bei 0° betrug der Überschuß des osmotischen Druckes über den Gasdruck ca. 5%. Die größere Annäherung des osmotischen Druckes an den Gasdruck bei 10° wird in stärkerem Maße durch das Ansteigen des Gasdruckes zwischen 0 u. 10°, als durch die Erhöhung des osmotischen Druckes veranlaßt. Der mittlere Gasdruck bei den Temperaturen um 0°, bei denen die früheren Messungen ausgeführt wurden, betrug 22,28 Atmosphären. Das Mittel 23,09 bei den vorliegenden Messungen bei 10° ist demnach um 0,81 Atmosphären höher, während der mittlere molekulare osmotische Druck von 23,45 auf 23,80, also nur um 0,35 Atmosphären ansteigt. Vff. nehmen an, daß bei einer Wiederholung der Messungen bei 0° unter den jetzt gegebenen besseren Bedingungen ein molekularer osmotischer Druck von ca. 23,36 Atmosphären gefunden werden würde, so daß die Erhöhung zwischen 0 u. 10° anstatt 0,35 Atmosphären 0,46 Atmosphären betragen würde. Es scheint, daß die Erhöhung des osmotischen Druckes von Glucoselsgg. beim Ansteigen der Temperatur von 0 auf 10° nur ca. halb so groß ist, wie die Erhöhung des Gasdruckes.

Die bei den verschiedenen Versuchsreihen ermittelten Verhältnisse des osmotischen Druckes zum Gasdruck und die mittleren osmotischen Drucke von Glucosesgg. von 0,1—1-n. Gewicht sind:

	Temperaturen	Mittleres Verhältnis Osmot. Druck : Gasdruck	Mittlerer molekularer osmotischer Druck
Versuchsreihe I.	21,7—26,9°	0,993	24,01 Atmosphären
„ III.	10°	1,031	23,80 „
„ II.	0°	1,052	23,45 „

Wenn die unter den ungünstigsten Bedingungen ausgeführten Messungen der Versuchsreihe I. wiederholt würden, so würde wahrscheinlich das Verhältnis Osmotischer Druck : Gasdruck um einen Bruchteil von 1,49% und entsprechend der mittlere, molekulare, osmotische Druck modifiziert werden. (Amer. Chem. Journ. **40**. 1—18. Juli. [15/4.] JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Digitized by Google

C. S. Hudson, *Die Inversion von Rohrzucker durch Invertase.* Wenn man die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase polariskopisch verfolgt, so ist es, wie schon O'Sullivan und Tompson (Journ. Chem. Soc. London **57**. 834; C. **90**. II. 561) gezeigt haben, erforderlich, vor jeder polariskopischen Ablesung die zu untersuchende Lsg. mit etwas NaOH zu versetzen, andernfalls tritt Mutarotation in Erscheinung, und die optische Aktivität einer Inversion erfahrenden Lsg. ist dann kein Wegweiser für den quantitativen Verlauf der Inversion. Eigentümlicherweise sind diese Feststellungen von O'Sullivan u. Tompson unbeachtet geblieben, und man hat fälschlich behauptet, daß die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase der unimolekularen Reaktionsformel nicht folge und anders verlaufe als die Inversion durch SS. Um zu zeigen, daß die Rk. in der Tat dem unimolekularen Gesetz gehorcht, wurde die Inversion durch Invertase in zweierlei Weise gemessen, einmal ohne Alkalisusatz, ein zweites Mal unter Zusatz einer geringen Spur starker NaOH-Lsg. vor jeder Ablesung. Die mit Alkalisusatz ausgeführten Messungen ergaben einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten und bestätigen durchaus die Auffassung von O'Sullivan und Tompson. Man kann nun die Frage aufwerfen, warum die Messung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren im Polariskop richtige, von obengenannter Fehlerquelle nicht beeinflußte Resultate ergibt. Darauf ist zu antworten, daß in Ggw. von SS. die Mutarotation des Invertzuckers so schnell vollständig wird, daß derselbe zu allen Zeiten der Inversion praktisch sein normales Drehvermögen zeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1160—66. Juli.) Henle.

H. Kiliani, *Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 158; C. **1908**. I. 940) gezeigt hat, ist von den Prodd., die bei der Einw. von Calciumhydroxyd auf Milchzucker entstehen, ca. $^1/_3$ aufgeklärt. Da eine direkte Charakterisierung der „Restprodd." sich als unmöglich erwies, wurden dieselben nach passender Fraktionierung mittels HNO_3 oxydiert, um so einen Anhalt für die darin enthaltenen Verbb. zu gewinnen. — Aus den nach dem l. c. angegebenen Verf. gewonnenen Milchzucker-Kalkmischungen wurden nach Entfernung der Ca-Salze des Iso- u. Metasaccharins durch Oxalsäure das Ca gefällt und die Lsg. der „Restsäuren" zum Sirup eingedampft. Dieser wurde zuerst mit Ä. (Auszug I.), dann mit 1 Tl. absol. A. + 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Ä. (Auszug II.), darauf mit einem Gemisch von gleichen Teilen dieser Lösungsmittel (Auszug III.) und schließlich mit absol. A. (Auszug IV.) extrahiert. Die Auszüge II. und IV. wurden nach dem Abdestillieren des A. und Ä. direkt, der Auszug III. nach Entfernung des Parasaccharins mit HNO_3 von D. 1,4, bezw. 1,2 oxydiert. — Der aus Auszug II. gewonnene Sirup wurde mit HNO_3 (D. 1,4) auf 30—40° erwärmt. Die Oxydationsprodd. wurden nach dem Verjagen der HNO_3 in W. gel., die Lsg. nach Entfernung der Oxalsäure mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert und eingeengt. Es schied sich das Ca-Salz einer dreibasischen Säure $C_6H_8O_8$ ab, welches mittels Oxalsäure in das saure Salz übergeführt wurde. Aus dieser wurde die freie *Säure* $C_6H_8O_8$ durch Zerlegung mit Oxalsäure gewonnen; Krystalle, sehr hygroskopisch, schwach rechtsdrehend, gibt beim Kochen der konz. wss. Lsg. unter CO_2-Abspaltung 2 Dioxyglutarsäuren. — $Ca(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Zeigt die gleichen Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, Metallgehalt, Lactoncharakter) wie das entsprechende Ca-Salz der von Kiliani (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2674; C. **1905**. II. 1087) beschriebenen α,γ-Dioxypropan-α,α,γ-tricarbonsäure. — $[Cu(C_6H_9O_8)\cdot CuOH]_2 + 7H_2O$. Blaue, säulenförmige Krystalle mit gekrümmten Flächen. — Die S. zeigt eine große Ähnlichkeit mit der von Kiliani aus Isosaccharin erhaltenen α,γ-Dioxypropan-α,α,γ-tricarbonsäure, ist mit ihr vielleicht identisch. Als ihre Muttersubstanz kommt aber nicht das Isosaccharin, sondern eine neue, bisher nicht isolierte Saccharinsäure in Betracht. — Aus den Mutterlaugen des Ca-Salzes der Säure $C_6H_8O_8$ (s. o.) wurde

Digitized by Google

durch A. die *l-Weinsäure* als Ca-Salz gefällt. Ihre B. dürfte auf das V. einer Trioxybuttersäure (Erythronsäure) oder einer leicht spaltbaren Ketose (Sorbose?) unter den Spaltungsprodd. zurückzuführen sein.

Der aus dem Auszug IV. gewonnene Sirup wurde mit HNO_3 (D. 1,2) auf 35—40° erwärmt. Nach dem Verjagen der HNO_3 und Ausfällen der Oxalsäure wurde aus der wss. Lsg. der Oxydationsprodd. durch Kochen mit $CaCO_3$ das Ca-Salz einer S. erhalten, das sich durch partielle Entziehung des Ca nicht in ein saures Salz überführen ließ. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes ließ sich durch A. das Ca-Salz einer *zweibasischen Säure* $C_6H_{10}O_7$ fällen. Die über das Zinksalz gereinigte Säure krystallisiert aus W. in Säulen oder Tafeln, F. 159—160°; schwach rechtsdrehend; ist mit keiner der bisher bekannten metameren SS. identisch. — $Zn \cdot C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Krystallwarzen. — $Ca \cdot C_6H_8O_7 + 5H_2O$. Säulen. — $Cu \cdot C_6H_8O_7 + 5H_2O$. Hellblaue Krystalle.

Anhang. Der Vf. berichtigt und ergänzt einige frühere Angaben. — *Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 1556). $Ca \cdot C_6H_8O_7 + 5H_2O$; früher $4H_2O$. — $Zn \cdot C_6H_8O_7 + 4H_2O$; früher $2(Zn \cdot C_6H_8O_7) + 7H_2O$. — $Cu \cdot C_6H_8O_7 + 4H_2O$. — *α,γ-Dioxypropan-α,α,γ-tricarbonsäure (aus Isosaccharin)*. Das Cu-Salz hat nicht die Zus. $Cu_3(C_6H_5O_8)_2$, sondern $[Cu(C_6H_5O_8) \cdot CuOH]_2 + 5H_2O$. — *Parasaccharonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3614; C. **1904**. II. 1454). $2(Zn \cdot C_6H_8O_7) + 3H_2O$. Kügelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2650—58. 25/7. [13/7.] Freiburg i. B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Gabriel Bertrand, *Ein neuer krystallinischer Zucker mit sieben Kohlenstoffatomen, die Perseulose*. Der neue Zucker wird durch Oxydation von *Perseit* mit Hilfe eines sehr aktiven Sorbosebakteriums in der früher angegebenen Weise (Ann. Chim. et Phys. [8] **3**. 181; C. **1904**. II. 1291) erhalten. Gut ausgebildete, der Glucose sehr ähnliche Krystalle von ausgeprägtem Zuckergeschmack, swl. in k. A., ll. in sd. A., Zus.: $C_7H_{14}O_7$, F. 110—115° unter Zers. (MAQUENNEscher Block), dreht in 10%ig. wss. Lsg. gleich nach der Auflösung um mindestens 90°, einige Stunden später um 81° nach links, reduziert FEHLINGsche Lsg. weniger stark als Glucose, aber stärker als Sorbose; 100 mg Perseulose reduzieren 157,3, 100 mg Glucose 177,8, 100 mg Sorbose 142,8 mg Cu. *Osason*, $C_{19}H_{24}O_5N_4$, Nadeln aus A., F. 233° (MAQUENNEscher Block), swl. in Holzgeist und A., l. in sd. A. zu 0,5%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 201—3. [20/7.*]) DÜSTERBEHN.

Manfred Ragg, *Über Xanthogensäure*. Die aus CS_2, C_2H_5OH u. Alkalihydroxyd in der üblichen Weise dargestellten Lsgg. der Alkalixanthogenate geben mit Cuprisalzen gewöhnlich zuerst einen schwarzbraunen Nd., der rasch in den charakteristischen hellgelben übergeht. Der Vf. berichtet über einige Rkk., die mit den *Cu-Salzen der Xanthogensäure* zusammenhängen. Nach MACAGNO und später nach JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1209; C. **1906**. II. 1283) u. nach HARDING u. DORAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1476; C. **1908**. I. 1092) soll dem gelben Körper die Zus. eines Cuprixanthogenats zukommen. Es seien hier sogleich die Schlüsse angegeben, zu denen der Vf. gelangt ist: 1. Der gelbe Nd., den Alkalixanthogenate in Kupfersalzlsgg. erzeugen, ist *Cuproxanthogenat*. — 2. Cuprixanthogenat entsteht bei der Rk. überhaupt nicht. Der sich zu Anfang bildende, rasch verschwindende, dunkelgefärbte Nd., den man bisher für Cuprixanthogenat hielt, ist der Hauptsache nach *Kupferthiocarbonat*. — 3. Die Entstehung dieser Verb. und ähnlicher Körper hat ihre Ursache in einer allmählichen, durch Alkalihydroxyd bewirkten Zers. der Xanthogenatlsgg. — 4. Bei der Fällung von Cuprisalzen mit Alkalixanthogenat entsteht neben Cuproxanthogenat *Dixanthogen*:

Digitized by Google

$$\text{I.}\quad CS_2 + C_2H_5OH + NaOH \rightleftharpoons NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 + NaOH = NaS\cdot CS\cdot ONa + C_2H_5OH,$$

$$NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 + 2\,NaOH = SC(ONa)_2 + NaHS + C_2H_5OH,$$

$$NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 + NaSH = SC(SNa)_2 + C_2H_5OH,$$

$$\text{III.}\quad 4\,NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 + 2\,CuSO_4 = Cu_2(S\cdot CS\cdot OC_2H_5)_2 + C_2H_5O\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5 + 2\,Na_2SO_4,$$

$$CuCS_3 + 4\,NaS\cdot CS\cdot OC_2H_5 = Cu_2(S\cdot CS\cdot OC_2H_5)_2 + C_2H_5O\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5 + 2\,Na_2CS_3,$$

$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 = CS_2 + H_2S + Na_2SO_4.$$

Aus der Arbeit selbst sei folgendes herausgehoben: Eine Mitwirkung von W. bei Umwandlung des braunschwarzen Nd. in den gelben ist nicht anzunehmen; die Umwandlung erfolgt auch, wenn xanthogensaures Na auf harz- oder ölsaures Cu in CS_2 einwirkt oder sogar mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als in wss. Lsg., wenn eine alkoh. Kupferacetatlsg. mit alkoh. Na-Xanthogenat gefällt wird. Die Ggw. von A. oder Glycerin beschleunigt die B. des gelben Nd. aus wss. Lsgg. Bei Ggw. von freier S. oder in neutraler Lsg. (Verwendung von festem Alkalixanthogenat) benötigt 1 Mol. $CuSO_4$ zur vollständigen Fällung 2 Mol. Natriumxanthogenat; bei Ggw. von freiem Alkali [Gemenge von $Cu(OH)_2$ u. Kupferxanthogenat] wird weniger Xanthogenat verbraucht, bei sehr großem Alkaliüberschuß erfolgt überhaupt keine Fällung, da sich $Cu(OH)_2$ mit Na-Xanthogenat nicht vollständig umsetzt (umkehrbare Rk.) und in der Lsg. Doppelsalzbildung eintritt; die Doppelsalzlsg. scheidet beim Kochen einen schwarzen, bei längerem Stehen einen grünen, beim Ansäuern einen gelben Nd. aus. — Das gelbe Kupferxanthogenat quillt mit CS_2 stark, ist aber entgegen Phipsons Angabe, darin nur spurenweise l., ist dagegen l. in konz. NH_3 mit blauer Farbe und wird aus der Lsg. mit SS. wieder gefällt. Durch HNO_3 wird nicht der gesamte S in H_2SO_4 verwandelt, ein bedeutender Teil desselben verflüchtigt sich. Die Entstehung von Spaltprodd. des Cu-Xanthogenats bei der Rk. hat auf die *volumetrische Best. von Schwefelkohlenstoff* keinen Einfluß, da stets 1 CuO 2 CS_2 anzeigt. Das *Dixanthogen*, den *Diäthylester einer Tetrathioperkohlensäure*, $C_6H_{10}O_2S_4$ (vgl. Gleichung III.), erhält man, wenn man das in gewohnter Weise gefällte Cuproxanthogenat abfiltriert, auf H_2SO_4-Freiheit wäscht, mit A. wäscht und dann mit CCl_4 extrahiert, ferner die Waschwässer stark verd. und mit CCl_4 ausschüttelt; es scheidet sich ein gelbes Öl von D. 1,2905 ab, aus welchem bisweilen schwach gelbe, rhombische Täfelchen oder seideglänzende Schuppen (aus CS_2) auskrystallisieren; F. 72°; Kp. 112°; unter Zers. u. pilzartigem Geruch destilliert dabei eine farblose Fl. über; ll. in h. A., in CS_2, CCl_4, Bzl., Bzn. etc., unl. in W. Jod löst sich mit brauner Farbe ohne Einw., mit wss. Alkalien entsteht eine feste, gelbe, wasserunl. Verb., mit alkoh. KOH anscheinend xanthogensaures Salz; ebenso führen nascierender H in saurer Lsg. und Na-Metall zur Xanthogensäure; mit Na_2Hg entsteht ein in W. unl. Körper neben Mercaptanen, sowie eine l. Na-Verb., die von Cu-Lsgg. schwarzbraun gefällt wird.

Werden neutrale Na-Xanthogenatlsgg. längere Zeit unter Luftzutritt aufbewahrt, so zers. sie sich unter S-Abscheidung, wohl nach:

$$C_2H_5O\cdot CS\cdot SNa + H_2O + O_2 = NaHCO_3 + C_2H_5OH + S_2,$$

ohne ihr qualitatives Verhalten gegenüber Kupferlsgg. zu ändern. Die aus den Komponenten erzeugten alkal. Na-Xanthogenatlsgg., mit denen man es zumeist zu tun hat, geben mit Kupferlsgg., je mehr sie altern, einen um so dunkleren Nd., der sich schließlich überhaupt nicht mehr in Cuproxanthogenat verwandelt. Man kann diesen rötlichschwarzen Nd. isolieren, wenn man 200 ccm einer angesäuerten $CuSO_4$-Lsg., enthaltend 100 g $CuSO_4\cdot 5H_2O$ in 1 l, mit 200 ccm einer Na-Xanthogenatlsg.,

Digitized by Google

enthaltend 60,8 g CS_2 in 1 l, bei Ggw. von 200 ccm CCl_4 unter kräftigem Schütteln fällt, die untere, schwarze Schicht am Scheidetrichter abtrennt, einige Male mit W. durchschüttelt und mit 400 ccm 95%ig. A. verd., das ausfallende schwarzrote Pulver filtriert, mit A. u. W. wäscht, mit A. u. Ä. behandelt und trocknet. Er ist ein Gemenge von Cuproxanthogenat, CuS, Kupferthiocarbonaten, Kupfermercaptid und S. Der Vf. diskutiert die Entstehung dieser Körper. Es gelingt nicht, aus CS_2, C_2H_5OH und NaOH Lsgg. herzustellen, die sofort gelbes Cuproxanthogenat fällen. Wärme beschleunigt die Entstehung obiger Verbb., und sie sind dann besonders reichlich vorhanden, wenn bei der Darst. des Alkalixanthogenats nicht gekühlt wurde. Daher ist das von HARDING und DORAN (a. a. O.) vorgeschlagene Aufkochen der Kalixanthogenatlsgg. bei der *Best. von CS_2 im Leuchtgas* nicht zu empfehlen. Die Xanthogenatlsgg., wie sie im Laboratorium hergestellt werden, enthalten danach außer Xanthogenat noch Alkali und A., wechselnde Mengen von Thiocarbonaten, Mercaptiden, Sulfiden, Thiosulfat, Carbonat u. Dicarbonat. Kupfersulfid setzt sich mit alkal. Xanthogenat nicht um, wohl aber bei Ggw. von S. Der geringe Gehalt des Cuproxanthogenats an CuS läßt sich durch Lösen in alkal. Alkalixanthogenat nachweisen. Erfolgt die Fällung des Cu-Salzes in saurer Lsg. — was gewöhnlich der Fall ist —, so werden die Alkalithiocarbonate und -sulfide zerstört, und es entwickelt sich COS, CS_2 u. H_2S, besonders reichlich in alten Lsgg. In dem Maße, als die Zers. des Xanthogenats fortschreitet, wird die Ausbeute an Dixanthogen bei der Fällung von Kupferlsgg. mit alkal. Xanthogenatlsgg. geringer; die Menge des Dixanthogens bietet einen Anhaltspunkt für den Prozentsatz an noch nicht zers. Xanthogenat.

Cuproxanthogenat u. Kupferthiocarbonate lösen sich in den aus den Komponenten dargestellten Alkalixanthogenatlsgg. u. in Na_2CS_3 zu Doppelsalzen. Die Lsgg. der Doppelsalze aus Cuproxanthogenat u. alkoh. Alkalixanthogenat sind tiefbraun gefärbt und werden durch SS. nicht gelb, sondern schwarzrot gefällt, solange das Verhältnis von Cupro- zu Na-Salz größer ist als 1:6. Ist das Verhältnis kleiner, so fällen SS. einen braunen Nd., der rasch ziegelrot wird. Auch beim Erhitzen oder Stehen erfolgt Fällung. Aus Doppelsalzen mit Cyanalkalien fällen SS. die gelösten Körper unverändert in kolloidaler Form, das Cuproxanthogenat als orangegelbe Gallerte, die beim Erhitzen gelb und flockig wird. (Chem.-Ztg. **32**. 630—31. 1/7. 654—56. 8/7. 677—79. 15/7. Woodfordgreen.) BLOCH.

E. Rupp und **S. Goy**, *Über eine neue und billige Darstellungsweise für Quecksilbercyanid.* $HgCl_2$ setzt sich mit KCN unter starker Wärmeentw. zu einem Doppelsalz von Quecksilbercyanid und KCl von der Zus. $HgCy_2 \cdot KCl \cdot H_2O$ um. Man versetzt 5,4 g $HgCl_2$ mit 15 ccm W., gibt unter Umschütteln allmählich 2,7 g KCN hinzu und krystallisiert die sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit abscheidende Verb. aus sd. W. um. Das gleiche Prod. erhält man durch Zusammenkrystallisieren von äquimolekularen Mengen $HgCy_2$ und KCl. Eine analoge Doppelverb. entsteht aus $HgCy_2$ und KBr, dagegen bildet sich aus $HgCy_2$ und KJ, ebenso aus HgJ_2 und KCN das Tripelsalz $HgJ_2 \cdot HgCy_2 \cdot 2KCy$, atlasglänzende, breite und schief abgeschnittene Nadeln, die durch SS. unter Abscheidung von HgJ_2 zers. werden. — Zur Darst. von reinem $HgCy_2$ setzt man $HgSO_4$ mit NaCN in Ggw. von W. um. Man löst das NaCy in der 8—10fachen Gewichtsmenge W. und trägt das $HgSO_4$ portionsweise in diese Lsg. ein, nachdem man dieselbe zuvor mit etwas verd. H_2SO_4 (20 ccm pro 100 g Sulfat) angesäuert hat. Infolge der starken Wärmetönung resultiert eine völlig klare Lsg., aus der bei 33° nahezu vollkommen reines $HgCy_2$ auskrystallisiert. Die günstigste Ausbeute an $HgCy_2$ (85—90%) liefert die Extraktion der Reaktionsmasse aus 31 g NaCy, 50 ccm W. und 90 g $HgSO_4$ mit sd. 95%ig. A. im Extraktionsapp. (Apoth.-Ztg. **23** 373—74. 23/5.) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

E. Rupp und **S. Goy**, *Über das Quecksilberoxycyanid.* (Vgl. K. HOLDERMANN, Arch. der Pharm. **243**. 600; C. **1906**. I. 188.) Das HgO addiert sich an das $HgCy_2$ nicht in Form des Oxyds, sondern in der des Hydroxyds. Es muß also von Vorteil sein, die Hydroxylionenkonzentration im Reaktionsgemisch zu erhöhen und die Hydratisierung des HgO zu erleichtern. Beides ist durch einen Zusatz von Lauge oder Alkalicyanid zu erreichen. Das zweckmäßigste ist, zugleich mit der Lauge einen minimalen Überschuß von $HgCy_2$ zuzusetzen. Man zerreibt 22,2 g gelbes HgO in einem Mörser mit 60 ccm W. und 4 ccm offizineller Natronlauge, setzt 27 g fein pulverisiertes $HgCy_2$ hinzu, mischt so lange weiter, bis keine HgO-Partikelchen mehr sichtbar sind, saugt ab und krystallisiert eventuell aus h. W. um.

Zur Darst. des Oxycyanids aus $HgCl_2$, $HgCy_2$ und Natronlauge ist lediglich ein ganz unbedeutender Cyanidüberschuß notwendig. 52 g $HgCy_2$ und 50 g $HgCl_2$ löst man in 300 ccm w. W., filtriert und versetzt das Filtrat unter Schütteln so lange mit kleinen Portionen 15—30%ig. Natronlauge, bis das ausgefallene Oxycyanid rein weiß ist. Auch Quecksilbersulfat und -nitrat liefern unter analogen Bedingungen Quecksilberoxycyanid. Die Nichtfällbarkeit von Hg-Salzen durch Lauge bei Ggw. von $HgCy_2$ beruht daher auf der B. von Quecksilberoxycyanid.

Die Darst. des Oxycyanids aus $HgCl_2$ und Alkalicyanid (DRP.) im Sinne der Gleichung: $2HgCl_2 + 2NaCy + 2NaOH = HgO \cdot HgCy_2 + 4NaCl + H_2O$ gelingt am besten bei Einhaltung folgender Bedingungen: Zu einer Lsg. von 70 g NaCy in 350—500 ccm W. fügt man allmählich 360 g $HgCl_2$ (wobei sich die Fl. bis zum Kp. erhitzt), filtriert und versetzt das Filtrat unter Schütteln so lange portionsweise mit 25%ig. Natronlauge, bis der ausfallende Nd. völlig farblos geworden ist. Ausbeute etwa 90%. (Arch. der Pharm. **246**. 367—73. 24/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo und **Giuseppe Scelsi**, *Über die Konstitution einiger Cyanverbindungen.* Im Anschluß an die Unterss. von PALAZZO und CARAPELLE (Gaz. chim. ital. **37**. I. 184; C. **1907**. II. 392) haben Vff. auf verschiedene Cyanverbb. fette Diazokohlenwasserstoffe einwirken lassen, um so die Konstitution der Cyanderivate sicher zu stellen. Feingepulverte, wasserfreie *Cyanursäure* wurde vorsichtig zu einer äth. Lsg. von Diazomethan gefügt und dabei in theoretischer Ausbeute *N-Trimethylisocyanurat*, F. 175°, erhalten, wodurch die Formel $(CON)_3H_3$ für die Cyanursäure (vergl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 139; C. **1906**. I. 657) bestätigt wird. — Im Gegensatz zur Cyansäure zeigt *Rhodansäure*, wohl infolge des mehr negativen Charakters des Schwefels (im Vergleich zum Sauerstoff), die normale Konstitution, N:CSH. Denn die aus wss., mit H_2SO_4 angesäuerten Rhodankaliumlsgg. bei —5° mit Ä. extrahierten Rhodansäurelsgg. gaben bei vorsichtigem Zusatz zu äth. Diazomethanlsgg. bei ebenfalls —5° reines *Methylthiocyanat*, Kp. 130 bis 133°; analog lieferte Diazoäthan *Äthylthiocyanat*, Kp. 140—142°, das mit NH_3 nicht reagierte. Die Darst. von festem, reinem Rhodanwasserstoff nach den Angaben von ROSENHEIM und LEVY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2155; C. **1907**. II. 140) gelang den Vff. nicht. Die verschiedene Konstitution von Cyan- (Isocyan-) u. Rhodansäure erklärt auch das verschiedene Verhalten dieser SS. beim Stehen, daß nämlich unter den Umwandlungsprodd. der Rhodansäure sich keine der Cyanursäure oder dem Cyanmelid entsprechende Verb. findet. — *Thiocyanursäure* liefert mit Diazomethan ein gemischtes *Trimethylderivat*, das einen Teil des Methyls am Schwefel u. den anderen am Stickstoff gebunden enthält. Dies Verhalten steht im Einklang mit der verschiedenen Konstitution von Cyanur- und Rhodansäure. Das mit Diazomethan bei gewöhnlicher Temp. erhaltene *Prod.* $C_3N_3S_3(CH_3)_3$, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure oder aus Methylalkohol), F. 133—135° (der normale Trimethylthiocyanursäureester schm. bei 188°), gibt, mit W. (und HCl) überhitzt, ein

Digitized by Google

Beweis für seine gemischte Konstitution, CO_2, H_2S, Methylamin u. Methylmercaptan. — *Cyanamid*, F. 40°, ergab mit Diazomethan quantitativ *Isotrimethylmelamin*, $(CHN_2CH_3)_3$, bereits in der Literatur vielfach beschrieben, und mit Diazoäthan das ebenfalls bekannte *Isotriäthylmelamin*, F. 92°. Diese Polymerisationsprodd. können sich nur von einem Monoäther der Formel HN:C:NR ableiten, so daß also sich für das Cyanamid die Formel HN:C:NH ergibt.

F. C. Palazzo weist in einem Anhang darauf hin, daß sich Diazomethan zu Esterifizierungszwecken u. damit zur Aufklärung der Konstitution von Verbb. weit besser eignet als die Anwendung von Salzen zur Esterifizierung. Vf. behält sich weitere diesbezügliche Unterss. vor. (Gaz. chim. ital. **38** I. 659—81. 30/6. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Hermann Grossmann, *Über die Hydrolyse wässeriger Lösungen von Ammoniumrhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden.* (Vgl. Fleischer, Liebigs Ann. **179**. 225.) In den Rkk. der Metallhydroxyde auf Ammoniumrhodanid u. wohl allgemein auf Ammoniumsalze besteht eine größere Mannigfaltigkeit, als man bisher vermutete. Der Vf. ließ frisch gefällte u. gut ausgewaschene Hydroxyde auf sd. 10%ige Lagg. von Ammoniumrhodanid einwirken, kochte so lange, bis nichts mehr aufgenommen wurde, u. ersetzte das verdampfende W. stets wieder. Hierbei wurde sämtliches NH_4SCN zers. u. aus dem Filtrat das reine Rhodanid des als Hydroxyd zur Rk. gebrachten Metalls erhalten bei den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen, dem Li und Mg, also den nach Abegg-Bodländer stark elektroaffinen Elementen. Beim Mg entsteht nur das schon bekannte Rhodanid $Mg(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ und kein komplexes Ion. Sehr ähnlich dem Mg-Ion verhält sich das stark elektropositive Manganoion. Bei den schwächer basischen Hydroxyden entstand entweder nur ein komplexes Kation, z. B. mit $Zn(OH)_2$ wurden isoliert $Zn(SCN)_2, 2NH_3$, resp. $[Zn(NH_3)_2](SCN)_2$, schwieriger löste sich $Cu(OH)_2$ zu $Cu(SCN)_2, 2NH_3$, resp. $[Cu(NH_3)_2](SCN)_2$; oder es entstand nur ein komplexes rhodanhaltiges Anion, z. B. aus der roten, beim Konzentrieren blau werdenden Fl. mit $Co(OH)_2$ schieden sich blaue Nadeln von $(NH_4)_2[Co(SCN)_4] \cdot 4H_2O$ aus; danach ist Treadwells Angabe (Ztschr. f. anorg. Ch. **26**. 109; C. **1901**. I. 421), daß das wasserfreie Salz durch Lsg. in W. vollständig in die Komponenten gespalten wird, nicht ganz richtig; oder endlich es entsteht ein komplexes Kation u. ein komplexes Anion, z. B. erhielt der Vf. mit $Ni(OH)_2$ blaugrünes, durch W. zersetzliches $Ni(SCN)_2 \cdot 2NH_3$ und grüne, zerfließliche Doppelrhodanide; versetzte er die vom überschüssigen $Ni(OH)_2$ befreite Lsg. mit konz. NH_3, so entstanden dunkelblaue Krystalle der *Verb.* $Ni(SCN)_2 \cdot 4NH_3$.

Der Vf. klassifiziert zum Schluß die anorganischen *Hydroxyde* in drei Gruppen: 1. starke Basen, welche beim Kochen mit NH_4-Salzen diese quantitativ zersetzen: NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, LiOH und $Mg(OH)_2$; 2. Hydroxyde mittlerer Kapazität, welche Ammoniakadditionsprodd., Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit NH_4-Salzen bilden: $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Hg(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, AgOH; 3. schwache Basen, welche auf NH_4-Salze wenig oder nicht einwirken: $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Th(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ u. a. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 265—71. 13/6. [9/4.] Chem. Inst. d. Univ. Münster.) Bloch.

P. Pfeiffer und **M. Tilgner**, *Über die Einwirkung von Jod auf einige Rhodanverbindungen.* Jodadditionsprodd. von Rhodankalium oder auch mit Luteorhodanid herzustellen, ist nicht gelungen, dagegen führten die Unterss. der Rk. zwischen J und Tetrapyridinkobaltorhodanid, $CoPy_4(SCN)_2$, zum Ziele. Diese Rk. ist schon von Sand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1436; C. **1903**. I. 1306) studiert worden. Es sollte sich danach ein braunes Salz gebildet haben, das mit dem Ausgangsprod.

Digitized by Google

stereoisomer sei. Den Vff. ist es indes nicht gelungen, ein jodfreies Präparat zu erhalten. In dem Einwirkungsprod. von J auf das Rhodanid lassen sich schwarze Krystalle erkennen, die sich als $CoPy_4(SCN)_2J_4$ herausgestellt haben. Daß ein Perjodid nicht vorliegt, zeigt die Existenz des analogen Salzes von Ni. Dieses bildet keine Salze, die sich vom dreiwertigen Metall ableiten. Für die Tetrapyridinverbb. leiten die Vff. ab, daß sie koordinativ gesättigte Derivate zweiwertiger Metalle seien mit den Konstitutionen $\left[Co''\overset{Py_4}{(SCN)_2}\right]$ und $\left[Ni^{II}\overset{Py_4}{(SCN)_2}\right]$. — Für die von Nordenskjöld dargestellte Verbb. $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]K, J$ und $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4](NH_4)J$ leiten die Vff. die verdoppelten Formeln ab.

Experimenteller Teil. Einw. von J auf Tetrapyridinkobaltorhodanid. Man kocht 15 ccm A., 2 g Rhodanid u. 4 g J 1—2 Stdn. Nach dem Umkrystallisieren aus A. schwarze, in W. swl., an der Luft zers. Krystalle. — Das von Sand beschriebene braune Salz ist kein Isomeres des rohen Rhodanids, sondern besteht aus dem durch eine braune Beimengung verunreinigten Ausgangsprod. — Einw. von J auf *Tetrapyridinnickelrhodanid*. Das Ausgangsmaterial entsteht aus 20 g Nickelchloridhydrat, 50 ccm h. A. und 16,4 g KSCN in 30 ccm A. + 20 ccm W. auf Zusatz von 100 ccm Py. Beim Erhitzen der umkrystallisierten Verb. mit J in A. entstehen kompakte, an der Luft matt werdende schwarze Krystalle. — Einw. von Jod auf Ammoniumtetrarhodanatodiamminkobaltiat. 1 g des Salzes $[Co(NH_3)_2(SCN)_4]NH_4$ in einer h. Leg. von 1 g NH_4J u. 0,3 g J in 12 ccm W. braune, in k. W. unl. Hexaeder. — *Perjodid des Tridthylendiamminkobaltijodids*, $[Co\,en_3]J_3 \cdot 2J_2$. Darst. aus dem Luteorhodanid, $[Co\,en_3(SCN)_3]$, mit J u. A. durch Kochen. Tiefschwarze, glänzende, tafel- oder nadelförmige Krystalle oder aus 10 g KJ, gel. in 55 ccm W. + 2 g Luteojodid, $[Co\,en_3]J_3$, und 3,3 g J durch Erhitzen am Rückflußkühler. (Ztschr. f. anorg. Ch. **58**. 433—43. 23/6. [28/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) Meusser.

G. Blanc, *Über einige neue cyclische Ketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 685). Nachzutragen ist folgendes. *α,α-Dimethylcyclopentanon*, $C_7H_{12}O$, bewegliche Fl. von starkem Campher- und Minzengeruch. — *Benzylidenderivat*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C}:CH \cdot C_6H_5$, aus 1 g Benzaldehyd, 1 g Keton, 6 ccm A. und 1 ccm 10%ig. Natronlauge in der angegebenen Reihenfolge, Prismen aus PAe, F. 36°. — *α,α,δ-Trimethylcyclopentanon*, $C_8H_{14}O$, bewegliche Fl. von intensivem Campher- u. Menthongeruch, in dem letzterer vorherrscht. — *α-Isopropylcyclopentanon*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot CH_2}$, aus α-Isopropyladipinsäure in der l. c. angegebenen Weise, bewegliche, nach Menthon riechende Fl., Kp. 174°. — *Semicarbason*, weiße Nadeln, F. 199—200°, wl. in Holzgeist. — *β,β-Dimethylcyclopentanon*, $\overline{CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2}$, aus β,β-Dimethyladipinsäure in der l. c. angegebenen Weise, bewegliche, nach Campher, Menthon u. Benzaldehyd riechende Fl., Kp. 153—154°. — *Semicarbason*, $C_8H_{15}ON_3$, weiße Nadeln, F. 178—179°, sl. in Holzgeist. — *Dibenzylidenderivat*, $C_{21}H_{20}O = \overline{CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C}:CH \cdot C_6H_5$, aus 1 g Keton, 2 g Benzaldehyd, 6 ccm A. und 1,5 ccm 10%ig. Natronlauge, lebhaft gelb gefärbte Nadeln, F. 137—138°, swl. in k. A. Das Oxim ist ölig. — *β,β-Dimethylcyclohexanon*, bewegliche, nach Menthon riechende Fl. *Benzylidenderivat*, $C_{15}H_{16}O$, aus 1,2 g Keton, 2 g Benzaldehyd, 6 ccm A. u. 1,5 ccm 10%ig. Natronlauge, nahezu farblose Prismen aus PAe., F. 56°, ll. in den organischen Lösungsmitteln; die $=CH \cdot C_6H_5$-Gruppe befindet sich zur Dimethylgruppe wahrscheinlich in der 4-Stellung. *β,β-Dimethylcyclohexanol*, $C_8H_{16}O = \overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2}$, durch

Digitized by Google

Reduktion des Ketons mittels Na und A., farbloses, campherartig riechendes Öl, Kp.$_{15}$ 78°, erstarrt in Eis, F. ca. 12°. — *β,β,ε-Trimethylcyclohexanon*, $C_9H_{16}O$, bewegliche Fl. von starkem Menthongeruch. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 780 bis 786. 5/7. Paris. Lab. f. org. Chemie. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

N. Zelinsky, *Über Cyclopentancarbonsäure und Chlorcyclopentan. Chlorcyclopentan*, C_5H_9Cl, wird aus synthetischem Cyclopentanol durch gesättigte HCl bei 110° erhalten; Kp. 114,5—115° (korr.), D.$^{20}_4$ 1,0051, n_D^{20} = 1,4510. — Zur Darst. des Chlorids kann man auch von käuflichem Adipinketon ausgehen, das zunächst über Na-Bisulfit gereinigt und dann zum Cyclopentanol reduziert wird. — Bringt man das Chlorcyclopentan mit Mg und CO_2 zur Rk., so erhält man die von WISLICENUS und GÄRTNER (LIEBIGS Ann. **275**. 337; C. **93**. II. 321) kurz beschriebene *Cyclopentancarbonsäure*, $C_5H_9 \cdot CO_2H$; Kp.$_{11}$ 104°; Kp. 215,5—216° (korr.), D.$^{20}_4$ 1,051; n_D^{18} = 1,4534. — Aus der S. wird durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und NH_3 das *Amid* dargestellt; glimmerartige Platten aus Methylalkohol, F. 179° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2627—28. 25/7. [14/7.] Moskau. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

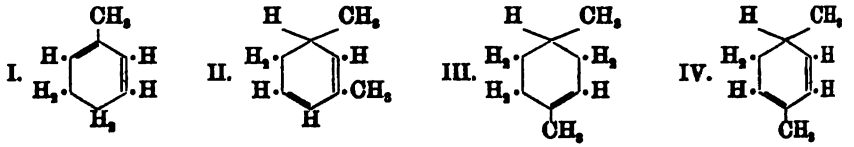
N. Zelinsky, *Über Hexahydrophenyläthanol und Cyclopentylcarbinol.* Kocht man Hexahydrobenzylmagnesiumjodid in Ä. mit Trioxymethylen und zers. das Reaktionsprod. mit W., so erhält man das *1-Hexahydrophenyläthanol-(2)*, $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$; Fl. von rosenölähnlichem Geruch, Kp.$_{12}$ 97—100°; Kp. 206—207° (korr.); D.$^{20}_4$ 0,9153, n_D^{20} = 1,4647; wird in 50%ig. Essigsäure durch CrO_3 zu Hexahydrobenzaldehyd oxydiert. — Die aus Chlorcyclopentan und Mg in Ä. dargestellte Mg-Verb. gibt mit Trioxymethylen das *Cyclopentylcarbinol*, $C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot OH$; Kp. 162 bis 163,5° (korr.); D.$^{20}_4$ 0,926; n_D^{20} = 1,4555; gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in verd. Essigsäure das Methylalcyclopentan. Sein Phenylurethan schm. bei 110° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2628—29. 25/7. [14/7.] Moskau. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

N. Zelinsky und **A. Gorsky**, *Über Cyclohexadiene.* (II. Mitteilung.) Im Anschluß über ihre Unterss. über die Dihydrobenzole u. das Dihydrotoluol (S. 500) berichten die Vff. über ein noch unbekanntes Dihydrotoluol u. zwei Dihydroxylole. — Das *1-Methylcyclohexen-(1)* gibt mit Brom in Chlf. das *Dibromid*, $C_7H_{12}Br_2$, vom Kp.$_{12}$ 100—102°. — Aus dem Dibromid wird durch Chinolin das *1-Methylcyclohexadien-(2,6)* (I.) erhalten; Kp. 110° (korr.), D.$^{20}_4$ 0,8292; n_D^{20} = 1,471; Mol.-Refr.: gef. 31,70, ber. 31,43. — Das *1,3-Dimethylcyclohexen* von ZELINSKY und ZELIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 3255; C. **1901**. II. 1157) liefert mit Brom in Chlf. das *Dibromid* $C_8H_{14}Br_2$; Kp.$_{35}$ 130—135°; α_D = 48,58°. — Durch Dest. des Dibromids mit Chinolin erhält man das *aktive 1,3-Dimethylcyclohexadien-(2,4)* (II.); Kp.$_{745}$ 129 bis 130°; D.$^{20}_4$ 0,8225; $[\alpha]_D$ = 27,38°; n_D^{20} = 1,4675; Mol.-Refr.: gef. 36,47, ber. 36,03. Das geringe Drehungsvermögen des KW-stoffes ist vielleicht durch die Anwesenheit des $\Delta^{1,3}$-Dihydro-m-xylol von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2362; C. **1907**. II. 333) zu erklären.

Das *1,4-Dimethylcyclohexen-(3)* (III.) wird durch Kochen von 1,4-Dimethylcyclohexanol-(4) mit wss. Oxalsäure erhalten; anisartig riechende Fl., Kp. 128,5° (korr.), D.$^{20}_4$ 0,8005: n_D^{20} = 1,4457. Der KW-stoff ist nicht identisch mit dem von SABATIER und MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 20; C. **1905**. II. 483) aus dem gleichen Alkohol durch $ZnCl_2$ gewonnenen. — Das aus dem KW-stoff durch Br in Chlf. gewonnene *Dibromid*, $C_8H_{14}Br_2$, ist ein mit geringer Zers. sd. Öl. — Bei der Dest. mit Chinolin liefert das Dibromid das *1,4-Dimethylcyclohexadien-(2,4)* IV.); Kp. 132,5—133,5° (korr.), D.$^{20}_4$. 0,8223; n_D^{20} = 1,4675; Mol.-Refr.: gef. 36,49;

Digitized by Google

ber. 36,03; riecht schwach anisartig. — Bei der Einw. von wss. Oxalsäure auf 1,2-Dimethylcyclohexanol-(2) entsteht ein *1,2-Dimethylcyclohexen*, C_8H_{14}, das



verschieden ist von dem von SABATIER und MAILHE aus dem gleichen Alkohol mittels $ZnCl_2$ gewonnenen KW-stoff vom Kp. 132°; Kp. 135,5—136,5°; $D.^{20}_4$ 0,8226; $n_D^{21,5}$ = 1,458. Über das Dibromid dieses KW-stoffes und das aus ihm gewonnene 1,4-Dimethylcyclohexadien-(2,6) soll später berichtet werden. — Bei den von den Vff. beschriebenen einfachen und substituierten Cyclohexadienen machen sich trotz des Vorhandenseins konjugierter Doppelbindungen keine erheblichen Exaltationen in ihrem optischen Verhalten bemerkbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2630—34. 25/7. [15/7.] Moskau. Lab. für organ. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Ponzio und **G. Charrier**, *Halogenderivate der primären Dinitrokohlenwasserstoffe* (vgl. S. 406). Die von PONZIO (Gaz. chim. ital. **32**. I. 462; **33**. I. 412; 36. II. 287. 588; C. **1902**. II. 185; **1903**. II. 551; **1906**. II. 1494; **1907**. I. 154) angenommene Konstitution für das gelbe *K-Salz des Phenyldinitromethans*, $C_6H_5C(ONO_2):NOK$, steht nicht im Einklang mit den Eigenschaften der aus demselben Salze durch Einw. der Halogene in alkal. Lsg. erhaltenen Halogenderivate. Denn das Phenylchlordinitromethan, $C_6H_5CClN_2O_4$, ist eine farblose, beständige Verb., die weder mit Silbernitrit, noch mit Silberbenzoat reagiert, so daß also Formeln mit der Gruppe $>C(NO)Cl$ (Chlornitrosoverbb.) ausgeschlossen sind. In Betracht kommt vielmehr die Konstitution $C_6H_5C(NO_2)(OCl)(NO)$, da bei Einw. von alkoh. KOH Kaliumbenzoat, -nitrat und -nitrit neben dem K-Salze des Dinitrokohlenwasserstoffs entsteht. Für letzteres ergibt sich die Formel $C_6H_5C(NO_2)(OK)(NO)$ und für das daraus durch Einw. von Phenyldiazoniumacetat erhaltene ebenfalls gelbe Phenyldiazoniumsalz die Struktur $C_6H_5C(NO_2)(NO)(ON:NC_6H_5)$. Die Umwandlung dieser letzteren Verb. in Benzoylphenylnitronitrosohydrazin (S. 406) würde danach analog dem von DIMROTH und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4460; C. **1908**. I. 21) beobachteten Übergang eines Azokörpers in ein Hydrazon erscheinen; z. B. von $(C_6H_5CO)_2(CH_3CO)CN:NC_6H_5$ in $(C_6H_5CO)_2C:NN(COCH_3)(C_6H_5)$.

Experimenteller Teil. *Phenylchlordinitromethan*, $C_6H_5CClN_2O_4$. B. bei Zusatz einer verd. Lsg. von Phenyldinitromethankalium, $C_6H_5CKN_2O_4$, zu einer alkal. Lsg. von Cl bei 0°. Farbloses, beständiges Öl von angenehmem Geruch; gibt beim Erhitzen mit W. unter Entw. von Stickoxyden Benzoesäure, mit alkoh. KOH $C_6H_5CKN_2O_4$, KCl, KNO_2, KNO_3 und Kaliumbenzoat. — Behufs Best. des Halogens in der beschriebenen und den folgenden Verbb. wird die Substanz mit gepulvertem KOH in einem Porzellantiegel vorsichtig erhitzt. — *Phenylbromdinitromethan*, $C_6H_5CBrN_2O_4$, gelbliches Öl. — *Phenylhydrazinsalz des Phenyldinitromethans*, $C_6H_5CHN_2O_4 \cdot H_2NNHC_6H_5$. B. beim Mischen wss. Lsgg. äquimolekularer Mengen von Phenyldinitromethankalium und Phenylhydrazinchlorhydrat. Gelbe Blättchen, F. 87°, wl. in k. A., in Ä. und W. — *Anisylchlordinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CClN_2O_4$. B. bei Zusatz einer wss. Lsg. des K-Salzes des Anisyldinitromethans, $CH_3OC_6H_4CKN_2O_4$, zu einer alkal. Cl-Lsg. Farbloses, beständiges Öl, mit W. unter Entw. nitroser Dämpfe Anissäure und mit alkoh. KOH das Salz $CH_3OC_6H_4CKN_2O_4$ zurückbildend. — *Anisylbromdinitromethan*, $CH_3OC_6H_4CBrN_2O_4$, eine etwas über 0° schm. M. — *Phenylhydrazinsalz des Anisyldinitromethans*, $CH_3OC_6H_4CHN_2O_4 \cdot H_2NNHC_6H_5$. B.

Digitized by Google

aus dem Anisyldinitromethankalium und Phenylhydrazinchlorhydrat in wss. Lsg. Gelbe Blättchen, F. 79°, wl. in k. A., in Ä. und W. — *Piperonylchlordinitromethan*, $CH_2O_2 : C_8H_5CClN_2O_4$. B. bei Zusatz einer wss. Lsg. von $CH_2O_2 : C_8H_5CKN_2O_4$ zu einer alkal. Cl-Lsg. unter Eiskühlung. Gelbliche Blättchen (aus A. oder PAe.), bei 55° schm. und über 100° unter Gasentw. sich zers., l. in k. Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. A. und in PAe. Die entsprechende *Bromverb.* bildet gelbliche Blättchen (aus PAe.), F. 81°, wl. in k. A., swl. in k. PAe., l. in Ä., Bzl. und Chlf. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 648—54. 30/6. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Reginald William Everatt, *Der Einfluß der Konstitution auf die optische Aktivität von Stickstoffverbindungen.* Zur Ergänzung des bereits vorliegenden Materials (vgl. JONES, HILL, Journ. Chem. Soc. London **93**. 295; C. **1908**. I. 1618) wurden optisch-aktive Ammoniumverbb. hergestellt, welche das n-Butylradikal enthalten. Eine einfache Beziehung zwischen der GUYEschen Hypothese und dem Drehungsvermögen ist auch bei diesen Verbb. nicht zu erkennen. — *Phenylmethyl-n-butylallylammoniumjodid*, $C_{14}H_{22}NJ$, aus Methyl-n-butylanilin (Darst. nach WEDEKIND, FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1646; C. **1907**. I. 1739) und Allyljodid beim Stehen des molekularen Gemisches, farblose Nadeln aus A., Ä., F. 80 bis 81°. Das d-Camphersulfonat krystallisiert nicht. Beim Umkrystallisieren des d-Bromcamphersulfonats, zunächst aus Essigester + Ä. und dann aus Aceton erhält man das Salz der d-Base, $C_{24}H_{36}O_4NBrS$, farblose Nadeln, F. 149—150°, $[\alpha]_D^{14} = +70°$ (0,1264 g in 11,1376 g W.), $[M]_D^{14} = +359{,}8°$, für das basische Ion: $[M]_D^{14} = +85{,}6°$; die Drehung nimmt bei steigender Temp. langsam ab. Aus der wss. Lsg. des d-Salzes fällt KJ das aktive Jodid, Prismen aus A., F. 80°, $[\alpha]_D^{15} = +31{,}72°$ (0,1846 g in 12,0115 g A.; racemisiert sich schnell in Chlf. — *p-Bromphenylmethyl-n-butylallylammoniumjodid*, $C_{14}H_{21}NBrJ$, aus p-Bromphenylmethyl-n-butylamin und Allyljodid, Nadeln aus A. + Ä., F. 105—106°. Da das Campher- u. Bromcamphersulfonat zur Spaltung nicht geeignet waren, wurde das saure d-Tartrat dargestellt; beim Umkrystallisieren desselben aus A. + Ä. erhält man das Salz der d-Base, $C_{18}H_{26}O_6NBr + H_2O$, Nadeln, F. ca. 115°, Zers. bei 141°, $[\alpha]_D^{15} = +31{,}49°$ (0,2328 g in 15,7693 g Wasser), für das basische Ion: $[M]_D = 98°$; die Drehung nimmt bei steigender Temp. langsam ab; das aktive Jodid, Nadeln, $[\alpha]_D = +27{,}78°$ (0,1035 g in 12,8905 g A.), racemisiert sich in Chlf. Die Spaltung gelingt auch mit d-Camphersäure; die Krystallisation aus A. + Ä. liefert das d-camphersaure Salz der l-Base, $C_{24}H_{36}O_4NBr$, Nadeln, F. 147—148° $[\alpha]_D = -7{,}08°$ (0,1973 g in 15,5198 g W.), für das basische Ion $[M]_D = -95{,}9°$, da für das saure Ion $[M]_D^{15-18} = +61{,}4°$ gefunden wurde.

p-Bromphenylmethyl-n-butylamin entsteht aus Methyl-n-butylanilin und 1 Mol. Brom in Eg., Öl, Kp_{18-20} 177—181°; verbindet sich mit CH_3J zu *p-Bromphenyldimethyl-n-butylammoniumjodid*, $C_{13}H_{21}NBrJ$, Krystalle aus A. + Aceton, F. 155—156°, das beim Erhitzen mit überschüssigem CH_3J in p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid (HILL, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 351; C. **1908**. I. 1385) übergeht. — p-Bromphenylmethyl-n-butylamin verbindet sich mit 1 Mol. Benzyljodid zu *p-Bromphenylbenzylmethyl-n-butylammoniumjodid*, $C_{18}H_{25}NBrJ$, Krystallpulver aus A. + Ä., F. 135—136°; die Spaltung gelingt mit d-Camphersulfosäure. Das d-Camphersulfonat der l-Base, $C_{28}H_{39}O_4NBrS$, bildet Tafeln aus Aceton + Ä., F. 174—175°, $[\alpha]_D^{15} = -45{,}90°$ (0,2442 g in 12,8178 g W.), für das basische Ion $[M]_D = -309{,}4°$; die Abnahme der Drehung mit steigender Temp. ist nur gering; das aktive Jodid, F. 137—138°, $[\alpha]_D^{14} = -76{,}89°$ (0,1172 g in 13,2110 g A.), racemisiert sich in Chlf. — *p-Bromphenylbenzylmethylamin*, $C_{14}H_{14}NBr$, aus Benzylmethylanilin und 1 Mol. Brom in Eg., Prismen aus A., F. ca. 25°, Kp_{8-9} 218—220°, sll. in Ä., unl. in PAe. liefert beim Erhitzen mit CH_3J ebenfalls p-Bromphenyltrimethylammoniumjodid.

Digitized by Google

Mit 1 Mol. Allyljodid vereinigt es sich zu *p-Bromphenylbenzylmethylallylammoniumjodid*, $C_{17}H_{19}NBrJ$, Blättchen aus A. + Ä., F. 133—134°. Zur Spaltung wird das d-Camphersulfonat zunächst durch Eindunsten der mit PAe. versetzten Lsg. in Aceton über H_2SO_4 und dann aus Aceton + Essigester umkrystallisiert; man erhält das Salz der l-Base, $C_{27}H_{34}O_4NBrS$, Nadeln, F. 169°, $[\alpha]_D^{15} = -25{,}59°$ (0,1774 g in 12,7911 g W.), für das basische Ion $[M]_D^{15} = -191{,}13°$; die Änderung der Drehung mit der Temp. ist wie bei den anderen Salzen. Das aktive Jodid, F. 134 bis 135°, $[\alpha]_D^{15} = -53{,}68°$ (0,1246 g in 10,4191 g A.) racemisiert sich in Chlf. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 148. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1225—42. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Alice Emily Smith und **Kennedy Joseph Previté Orton**, *Die Beschleunigung der Acetylierung von Aminogruppen durch Säuren.* Die Monoacetylverbb. der negativ di-o substituierten Aniline sind nur schwer zugänglich, da die Einw. von Essigsäureanhydrid auf diese Basen nur beim Erhitzen erfolgt und dann gleich zu den diacetylierten Körpern führt. Es hat sich nun aber herausgestellt, daß schon sehr kleine Mengen aller starken SS., soweit diese nicht in besonderer Weise (wie HNO_3 oder CrO_3) reagieren, die Rk. zwischen Essigsäureanhydrid und den Anilinen so beschleunigen, daß in der Kälte die Monoacetylverb. in wenigen Minuten gebildet wird, während in etwas längerer Zeit oder bei etwas erhöhter Temp. die Diacetylverbb. entstehen. Ist aber die basische Natur nicht durch die negativen Substituenten aufgehoben, so reagiert die NH_2-Gruppe sehr lebhaft mit Essigsäureanhydrid; in solchen Fällen wirkt die anwesende starke S. schwach hemmend. Für diese Verss. ist konz. H_2SO_4 am besten geeignet; HCl ist in Essigsäureanhydrid zu wenig l.; Trichloressigsäure wirkt schwächer; mit 5-n. Perchlorsäure wurde ebenfalls ein positives Resultat erzielt. Die Wirkungsweise der SS. bei diesen Rkk. steht noch nicht fest; vielleicht bildet sich ein Anlagerungsprod. von S. und Essigsäureanhydrid in Form eines Oxoniumsalzes; wahrscheinlich wird aber auch die Rk. zwischen dem entstehenden W. u. dem überschüssigen Anhydrid beschleunigt. Vorverss. deuten darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Acetylierung dem Quadrat der Säurekonzentration proportional ist.

Zur *Darstellung von Monoacetylderivaten von di-o-substituierten Anilinen*, wie 2,4,6-Tribromanilin und anderen s. Trihalogenanilinen, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-nitro-, 2,4-Dichlor-6-nitroanilin und 3-Brom-5-nitro-p-toluidin löst oder suspendiert man 1 g des Anilins in 40 ccm Eg., fügt gewöhnlich 15 Grammol. Essigsäureanhydrid u. 4 Tropfen (0,08 ccm) konz. H_2SO_4 hinzu, läßt $^3/_4$—1 Stde. bei gewöhnlicher Temp. stehen und gießt in 100 ccm w. W.; bei 2,6-Dibromanilin mußte beträchtlich mehr Anhydrid angewendet werden, doch muß allgemein ein zu großer Überschuß vermieden werden, da dieser die B. von Diacetylprodd. fördert. Bei der *Darstellung von Diacetylderivaten* verwendet man auf 1 g des Anilins 40 ccm Essigsäureanhydrid und 0,08 ccm konz. H_2SO_4 und erwärmt event. noch auf 70—80°. — Die durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht darstellbaren O-Acetylderivate der p-Oxydiphenylamine (Journ. Chem. Soc. London **93**. 314; C. **1908**. I. 1619) gewinnt man durch Ersatz des Natriumacetats durch eine Spur konz. H_2SO_4; so entsteht *s. Tribromphenyl-2',3',5',6'-tetrabrom-4-acetoxyphenylamin*, $C_{14}H_5O_2NBr_7$, farblose Krystalle, F. 193°, unl. in w., alkoh. KOH, wenn man 0,5 g Heptabromoxydiphenylamin in 50 ccm Essigsäureanhydrid, mit 0,1 ccm H_2SO_4 versetzt, suspendiert, die Mischung 15 Min. lang auf dem Wasserbade erwärmt und wieder abkühlen läßt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 132. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1242—50. Juli. Bangor. Univ. College of North Wales.) FRANZ.

Carl Bülow und **Herm. Schmachtenberg**, *Bromierungsversuche mit Diaso-*

Digitized by Google

benzolperbromiden. Während BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1273) das *Diazobenzolperbromid* als Tribromphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2$, auffaßt, wird es jetzt, unter die salzartigen Perhalogenide mit fünfwertigem Stickstoff gerechnet, da es, diesen ähnlich, als Benzoldiazoniumbromid plus freies Brom reagiert (DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2386; C. **1907**. II. 313). Die Bestätigung für letztere Auffassung bringen die Vff. durch eine Reihe von Verss. Mit Aceton und Acetophenon gibt das Diazobenzolperbromid neben Benzoldiazoniumbromid das Monobromaceton, bezw. -acetophenon. Ungesättigte Verbb., wie Zimtsäure etc., liefern mit dem Perbromid in essigsaurer Lsg. Dibromadditionsprodd. Mit Anilin in alkoh. Lsg. entsteht neben dem HBr-Salz der Base Diazoaminobenzol, sowie in geringer Menge Aminoazobenzol und Tribromphenol. — Analoge Bromierungsverss. lassen sich auch mit dem *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumperbromid* ausführen.

Zur Darst. des Diazobenzolperbromids, $C_6H_5N_2Br \cdot Br_2$, werden 5 g Anilin, gemischt mit 15 g konz. HCl und 30 g Eis durch eine Lsg. von 5 g $NaNO_2$ in 15 ccm H_2O + 2 Tropfen HCl diazotiert und hierzu eine Lsg. von 14,85 g Br und 8,9 g KBr in 17,8 ccm W. hinzugegeben. Das krystallinische Perbromid wird nach dem Waschen mit W., A. und Ä. bei höchstens 40° getrocknet. — Läßt man das Perbromid 14 Tage in einem lose bedeckten Becherglas an feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Phenol, Tribromphenol, HBr und N. — Löst man das Perbromid in Aceton bei Zimmertemperatur oder bei niedriger Temp. (1,1°), so scheidet sich beim Stehen das *Benzoldiazoniumbromid*, $C_6H_5N_2Br$, ab, das bei 109° unter Zers. schm., entgegen der Angabe von GRIESS sich längere Zeit im braunen Exsiccator unverändert aufbewahren und nach DUMAS analysieren läßt. In der Acetonlsg. läßt sich das *Monobromaceton* nachweisen. Bei der Einw. von Perbromid auf Acetophenon werden unter gleichen Bedingungen Benzoldiazoniumbromid und Monobromacetophenon erhalten. — Gibt man zu einer Lsg. von Zimtsäure in Eg. oder Bzl. das Perbromid, so bildet sich neben Zersetzungsprodd. des Benzoldiazoniumbromids die *Dibromhydrozimtsäure*. — Zimtsäureäthylester gibt in analoger Weise den *Dibromhydrozimtsäureester*. — Bei der Umsetzung der Propiolsäure mit dem Perbromid werden die *α- u. β-Dibromzimtsäure*, $C_9H_6O_2Br_2$, erhalten.

Unter Abänderung des Verf. von SILBERRAD und SMART (Journ. Chem. Soc. London **89**. 170; C. **1906**. I. 1338) haben die Vf. das *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumperbromid* durch Eintragen einer aus 75 g p-Aminoacetanilid gewonnenen Diazoniumsalzlsg. in eine Lsg. von 42 ccm Brom und 50 g KBr in 100 ccm W. dargestellt. Das rohe Perbromid läßt sich aus sd. A. umkrystallisieren und ist in trockener Atmosphäre relativ beständig. Beim Liegen an feuchter Luft oder beim Abdampfen mit W. geht es in das *Acetyl-p-aminobenzoldiazoniumbromid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$, über; Nadeln aus A. + Ä., F. 116°; sll. in W.; weniger l. in A.; unl. in Ä., Bzl., Lg., verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; relativ beständig gegen Druck. — Löst man das Perbromid in Aceton, so scheidet sich das eben beschriebene Diazoniumbromid ab, während in dem Aceton das Bromaceton gelöst bleibt. — Acetophenon gibt in analoger Weise neben dem Diazoniumbromid das Bromacetophenon. — Zimtsäure in Eg. liefert mit dem Perbromid auf dem Wasserbade die *Dibromhydrozimtsäure*, Zimtsäurediäthylester den *Dibromhydrozimtsäureester*, Propiolsäure in Bzl. die *α- und β-Dibromzimtsäure*. — Bei der Einw. von Diazobenzolperbromid auf Anilin in A. entsteht bei Vermeidung stärkerer Temperaturerhöhung *Diazoaminobenzol*, $C_{12}H_{11}N_3$, neben geringen Mengen von Tribromphenol, HBr-saurem Anilin und Aminoazobenzolhydrobromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2607—14. 25/7. [8/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Frank Lee Pyman und **William Colebrook Reynolds**, *Aromatische Arson- und Arsinsäuren.* Vff. haben sich ebenfalls mit der Darst. von Aminoarylderivaten

Digitized by Google

der Arsensäure nach dem BÉCHAMPschen Verf. beschäftigt u. teilen ihre Resultate mit, soweit diese nicht schon von anderen Forschern (vgl. BENDA, KAHN, S. 301) publiziert worden sind. — *2-Aminotolyl-5-arsonsäure*, F. 198—200°, gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ 5-Jod-o-toluidin, F. 80—85°. $Na \cdot C_7H_9O_3NAs$ bildet Tafeln aus verd. A. mit $3\frac{1}{2}H_2O$ oder Krystalle mit $5H_2O$ aus W. — *2-Acetylaminotolyl-5-arsonsaures Natrium*, $Na \cdot C_9H_{11}O_4NAs$, bildet Tafeln aus 50%ig. wss. A. mit $5H_2O$ oder Krystalle aus W. mit $7H_2O$. — *Bis-2-aminotolyl-5-arsinsäure*, $C_{14}H_{17}O_2N_2As = [CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)]_2AsO \cdot OH$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von 2-Aminotolyl-5-arsonsäure durch 1-stdg. Erhitzen von 200 g arsensaurem o-Toluidin mit 400 g o-Toluidin auf 180—185°; man behandelt die erkaltete M. mit 10%ig., wss. Na_2CO_3 und dampft die alkal. Lsg. ein; in den letzten Mutterlaugen findet sich das Na-Salz der Arsinsäure, die mkr. Nadeln aus sd. W., F. 247—249° (Zers.), sl. in Eg., fast unl. in k. W. und anderen organischen Mitteln, bildet; ll. in verd. Alkalien und Mineralsäuren; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ entsteht wieder 5-Jod-o-toluidin. $Na \cdot C_{14}H_{16}O_2N_2As + 7\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln aus W., F. 74—75° (im Krystallwasser), verliert $5H_2O$ bei 100°, den Rest bei 130°; löst sich bei 16° in $1\frac{1}{2}$ Tln. W., sll. in A. — *Bis-2-acetylaminotolyl-5-arsinsäure*, $C_{18}H_{21}O_4N_2As$, aus 20 g Arsinsäure beim Stehen mit 60 g Essigsäureanhydrid, mkr. Prismen aus sd. W. mit $\frac{1}{2}H_2O$, F. 242—244°, sl. in Eg., unl. in k. W. und anderen organischen Mitteln; ll. in verd. Alkalien, unl. in verd. SS. $Na \cdot C_{16}H_{20}O_4N_2As + 6H_2O$, Nadeln aus W., schm. bei 106—107° im Krystallwasser; bei 16° in 2 Tln. W. l., sll. in A.; die Lsg. in W. reagiert alkal. — *Bis-p-aminophenylarsinsäure*, $C_{12}H_{13}O_2N_2As = [NH_2 \cdot C_6H_4]_2 \cdot AsO \cdot OH$, Nebenprod. der Darst. von p-Aminophenylarsonsäure, wird aus der eingeengten Lsg. der beiden Na-Salze durch HCl gefällt und durch Umkrystallisieren des Ba-Salzes gereinigt; sie bildet aus der Lsg. des Ba-Salzes mit der berechneten Menge HCl abgeschieden, Nadeln, F. 248—249° (Zers.), wl. in Eg., swl. in W. und organischen Mitteln, ll. in verd. Alkalien und SS.; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 und KJ entsteht p-Jodanilin. $Na \cdot C_{12}H_{12}O_2N_2As$ bildet monokline Tafeln mit 5 oder $6H_2O$ aus W., schm. bei 83° im Krystallwasser, löst sich in 1 Tl. W., sll. in A. $Ba(C_{12}H_{12}O_2N_2As)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$, Prismen aus W., l. in 2 Tln. W., wl. in A.; die wss. Lsg. reagiert alkal. — *Bis-p-acetylaminophenylarsinsäure*, $C_{16}H_{17}O_4N_2As$, Nadeln aus W. mit $3H_2O$, F. 275°. $Na \cdot C_{16}H_{16}O_4N_2As + 9H_2O$, Nadeln aus W., schm. bei ca. 50° im Krystallwasser, löst sich in 1 Tl. W., ll. in A. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 143—44. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1180—85. Juli. Dartford. The Wellcome Chem. Works.) FRANZ.

L. Benda, *Über sekundäre aromatische Arsinsäuren*. Bei der Einw. von Anilin auf Arsensäure bei 170—200° entsteht dadurch, daß ein zweites Molekül Anilin in Rk. tritt, neben der Aminophenylarsinsäure (vgl. S. 301) die sekundäre pp-Diaminodiphenylarsinsäure; es treten also zwei Hydroxyle der dreibasischen Orthoarsensäure mit je einem Kernwasserstoff zweier Anilinmoleküle als W. aus. Auch eine Anzahl der Derivate des Anilins ist befähigt, sekundäre Aminoarsinsäuren zu bilden. Die Aminogruppen befinden sich in beiden Kernen in der p-Stellung zum As; beim Ersatz des Arsensäurerestes durch J mittels HJ entsteht ausschließlich p-Jodanilin. Die Diaminodiarylarsinsäuren sind in mancher Hinsicht den entsprechenden primären SS. ähnlich; sie sind l. in überschüssigen SS. und in kaustischen und kohlensauren Alkalien; ihr saurer Charakter ist gegenüber dem der primären Verbb. abgeschwächt; aus einer Lsg. der Na-Salze beider SS. wird beim Fällen mit HCl zuerst die sekundäre S. in Freiheit gesetzt. Die Azofarbstoffe aus den diazotierten, resp. tetrazotierten sekundären SS. haben dementsprechend keinen Säurecharakter mehr; während der Farbstoff aus Diazophenylarsinsäure + β-Naphthylamin sll. in Soda ist, ist der analoge aus der sekundären S. selbst in NaOH unl. (auch in S.). Das Kuppelungs-

Digitized by Google

prod. mit 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure zeigt Verwandtschaft zur ungebeizten, vegetabilischen Faser; es erinnert also an echte Tetrazofarbstoffe. Die Azofarbstoffe aus Diaminodiarylarsinsäuren sind nach EHRLICH therapeutisch wertlos. Die ammoniakalischen Lsgg. der sekundären SS. geben im Gegensatz zu den primären Aminosäuren mit Magnesiamischung in der Hitze keine Fällungen. Während aus der wss.-alkal. Lsg. der primären Aminoarylarsinsäuren durch Zusatz von A. die Na-Salze gefällt werden, bleiben die sekundären Verbb. in Lsg.; hierdurch ermöglicht sich die Trennung der beiden Säurekategorien.

p,p-Diaminodiphenylarsinsäure, $C_{12}H_{13}O_3N_2As$ = $(NH_2C_6H_4)_2 \cdot AsO(OH)$, verfilzte Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure), F. 232°, l. in h., swl. in k. W., ll. in überschüssigen Mineralsäuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien, h. Methylalkohol und A., w. Eg.; unl. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. Mit $AgNO_3$ gibt sie in neutraler Lsg. weiße, in HNO_3 und Ammoniak lösliche Flocken. — *p,p-Bisacetaminodiphenylarsinsäure*, $C_{16}H_{17}O_4N_2As$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4)_2AsO(OH)$, B. durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Lsg. von Diaminodiphenylarsinsäure in 1/1-n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. und Fällen mit 1/1-n. HCl. Aus 30%ig. Essigsäure (in h. ll.) weißes Krystallpulver, F. 260—262°, aus verd. Lsg. beim langsamen Krystallisieren derbe, bernsteinfarbige Prismen, F. 263°, sl. in h., swl. in k. W.; ll. in Soda, Ammoniak, verd. Lauge; beim Kochen mit letzterer tritt Verseifung ein; l. in überschüssiger w. HCl, beim Kochen Verseifung; ll. in w. A., Eg., wl. in Aceton und Ä. Zur Analyse wurde die Substanz bei 150° im Vakuum erhitzt. — *p,p-Dioxydiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_{11}O_4As$ = $[(OH) \cdot C_6H_4]_2AsO(OH)$, B. durch Diazotieren von Diaminodiphenylarsinsäure und Verkochen durch Einleiten von Dampf. Dünne Platten mit rissiger Oberfläche (aus 50%ig. Essigsäure), F. 239°; wl. in k., l. in sd. W.; sll. in Lauge, Soda, Ammoniak; wl. in k., ll. in w. 1/1-n. HCl, ll. in h. A. und Eg.; unl. in Ä., Bzl., Lg. — *p,p-Diaminodi-o-tolylarsinsäure*, $C_{14}H_{17}O_3N_2As$ = $[(CH_3)(NH_2) \cdot C_6H_3]_2AsO(OH)$, B. aus Arsensäure und o-Toluidin, wie oben beschrieben; schief abgeschnittene Prismen (aus 35%ig. Essigsäure), F. 243°; fast unl. in k., wl. in h. W.; sll. in überschüssiger Mineralsäure, Soda, NaOH, Ammoniak, h. Methylalkohol und Eg., ll. in h. A.; unl. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. — *p,p-Bisacetaminodi-o-tolylarsinsäure*, $C_{18}H_{21}O_4N_2As$ = $[(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_3]_2AsO(OH)$, B. mittels Essigsäureanhydrid.; aus 25%ig. Essigsäure, abgeschrägte, diamantglänzende Prismen, die bei 237° erweichen, bei 255° unter Aufschäumen sich zers. Das Rohprod. schm. unter Zers. und Aufschäumen bei 255°. Löslichkeitsverhältnisse etc. sind denen des Anilinderivates analog. Zur Analyse wurde die Verb. bei 150° im Vakuum getrocknet. — *p,p-Dioxydi-o-tolylarsinsäure*, $C_{14}H_{15}O_4As$ = $[(OH)(CH_3)C_6H_3]_2AsO(OH)$, B. wie bei der Anilinverb. Aus 75%ig. Essigsäure, Krystallpulver, F. 247°; swl. in W., auch in sd.; sll. in 1/1-n. NaOH, verd. Soda, Ammoniak; swl. in k. 1/1-n. HC, ll. in h., sll. in w. A., sll. in h. Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2367—73. 11/7. [22/6.] Mainkur bei Frankfurt a. M. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

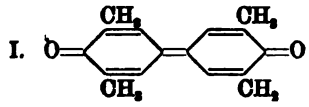
BUSCH.

K. Auwers und **Th. Markovits**, *Zur Kenntnis des vic-m-Xylenols*. Im Anschluß an die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 226; C. **1905**. I. 612) berichtete leichte Oxydierbarkeit des *vic-m-Xylenols* zu *Tetramethyldiphenochinon* (I.) teilen die Vff. folgende Vers. mit. Der Ersatz eines der beiden m-ständigen Wasserstoffatome im vic-m-Xylenol durch Chlor, Brom oder NO_2 hebt die direkte Oxydierbarkeit zu einem Diphenochinon auf. Durch stark verd. salpetrige S. wird das vic-m-Xylenol nicht oxydiert, sondern in eine Nitrosoverb. übergeführt. Noch leichter oxydierbar als das vic-m-Xylenol selbst, ist das *p-Amino-vic-m-xylenol*.

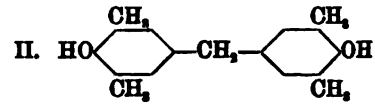
Bei der Bromierung, der Behandlung nach FRIEDEL-CRAFTS und der Kuppelung mit Diazoverbb. reagiert *vic-m-Xylenol* normal, dagegen liefert die LEDERER-MANASSEsche Rk. an Stelle des zu erwartenden Phenolalkohols das Diphenylmethan-

Digitized by Google

derivat II. Auch bei der REIMERschen Synthese entsteht neben dem zu erwartenden p-Oxymesitylenaldehyd eine hochschmelzende, noch nicht aufgeklärte Verb.



I.



II.

Experimenteller Teil. *3,5,3',5'-Tetramethyl-1-diphenochinon-4,4'* (I.) (l. c.). Die Lsg. ist intensiv gelb, liefert ein Spektrum ohne Absorptionsstreifen und löscht in starker Verdünnung den violetten Teil des Spektrums aus, in etwas weniger starker auch den blauen Teil, l. in kons. H_2SO_4 ohne Blaufärbung. — *p-Nitro-vic-m-xylenol*, $C_8H_9O_3N$. Aus 2 g Xylenol in 20 ccm Eg. mit 1,03 g 80%ig. HNO_3 u. 10 ccm Eg. unter Eiskühlung. Derbe, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 169—170°, wl. in Lg. u. Bzl., sll. in A., sll. in Chlf. — *p-Nitroso-vic-m-xylenol*, $C_8H_9O_2N$. Aus vic-m-Xylidin in schwefelsaurer Lsg. mit 2 Mol. $NaNO_2$ bei allmählichem Erwärmen oder aus dem vic-m-Xylenol mit $NaNO_2$ u. S. Gelbe Prismen und Tafeln aus Bzl., wl. in Lg. u. Bzl., ll. in A. u. Eg., F. 170—171°. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Gelbliches Krystallmehl aus Lg., F. 84—86°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Bzl. und Lg. — *p-Bromxylenol*, C_8H_9OBr. In k. Eg. mit der berechneten Menge Brom. Farblose Nadeln aus verd. Eg. oder PAe., F. 79,5°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *m,p-Dibromxylenol*, $C_8H_8OBr_2$, entsteht in Eg. oder Chlf. mit Brom bei Ggw. von etwas Jod oder Eisen. Derbe Krystalle mit Krystall-Eg. oder farblose Nädelchen aus PAe., F. 86—87°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. *Tribromxylenol*, $C_8H_7OBr_3$. Beim Eintragen von Xylenol in überschüssiges Brom unter 10°. Derbe, farblose Nadeln aus Lg. oder PAe., wl. in A., sll. in Bzl. und Chlf., F. 200—201°. Die früher (JACOBSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 26) als Tribrom-vic-m-xylenol beschriebene Verb. vom F. 175° ist Tribrom-p-xylenol. — *m-Brom-vic-m-nitroxylol*, $C_8H_8O_3NBr$. Aus Nitroxylol und Brom bei 100° im Rohr oder bei gewöhnlicher Temp. bei Ggw. von etwas Eisenpulver. Nadeln aus A., F. 70—71°, ll. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und sd. 75%ig. Essigsäure *m-Brom-vic-m-aminoxylol*, dessen Chlorhydrat sofort mit Natriumnitrit behandelt wurde. So entsteht *m-Brom-vic-m-xylenol*, C_8H_9OBr. Farblose Nädelchen aus Lg., F. 60—61,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ließ sich nicht zum Diphenochinon oxydieren. Als Nebenprod. bei der Darst. des Bromxylenols entsteht *p-Nitroso-m-bromxylenol*, $C_8H_8O_2NBr$. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 190—192°, ll. in A. und Eg., sll. in Bzl.

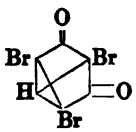
m-Nitro-vic-m-xylenol, $C_8H_9O_3N$. Aus m-Nitro-vic-m-xylidin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lsg. u. Kochen. Fast farblose Blättchen und Prismen aus Bzl. Nädelchen aus Lg., F. 99—100°, ll. in A. u. Chlf. Läßt sich nicht zu einem Diphenochinon oxydieren. — *Methyläther* des vic-m-Xylenols. $C_9H_{12}O$. Entsteht nur schwierig mit CH_3J, glatt dagegen mit Dimethylsulfat durch Erhitzen in alkal. Lsg. Farbloses Öl. Kp. 182°. — *3,5-Dimethyl-4-methoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Aus vorstehendem vic-m-Xylenolmethyläther u. Benzoylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methoden. Dickes, stark lichtbrechendes, gelbliches Öl. Wasserhelle Krystallmasse, F. 44°. Liefert mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid bei 100—110° *3,5-Dimethyl-4-oxybenzophenon*, $C_{15}H_{14}O_2$. Farblose Blättchen aus verd. Eg., F. 141 bis 142°, wl. in Lg., ll. in Eg. u. A. — *p-Benzolazo-vic-m-xylenol*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus Xylenol und diazotiertem Anilin in alkal. Lsg. Chromgelbe Tafeln und Prismen aus Lg., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, F. 95—96°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2332—40. 11/7. [25/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Über die Oxydation des Thymols durch das oxy-*

Digitized by Google

dierende Ferment der Champignons. (Arch. der Pharm. **246**. 325—28. 24/7. — C. **1908**. I. 352. 1388.) DÜSTERBEHN.

Richard Meyer und **Kurt Dessamari**, *Über das Tribromresochinon.* Ausgehend von der Frage nach der chinoiden Struktur der Phthaleinsalze und im besonderen des Hydrochinonphthaleins (R. MEYER, SPENGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2950; **38**. 1318; C. **1903**. II. 1005; **1905**. I. 1495), suchen die Vff. Anhaltspunkte für die Existensfähigkeit einfacher (d. h. auch elektrisch neutraler) *m-Chinone* zu gewinnen. Ein möglicherweise m-chinoider Körper ist das schon bekannte *Tribromresochinon* (LIEBERMANN, DITTLER, LIEBIGs Ann. **169**. 252). Die Vff. bestätigten zunächst die Formel $C_6HBr_3O_2$ durch erneute Analysen und Molekulargewichtsbestst. Ebenso wurde für das durch Reduktion daraus entstehende *Tetrabromdiresorcin* die Formel $C_{12}H_6O_4Br_4$ bestätigt. Das Tribromresochinon macht aus Jodkalium Jod frei und reagiert heftig mit Anilin. Oxim oder Hydrazon konnten nicht daraus erhalten werden, vielmehr wirken Hydroxylamin u. Phenylhydrazin nur reduzierend ein. Bei der Einw. des Broms auf Resorcin entsteht wahrscheinlich zunächst das gewöhnliche 2,4,6-Tribromresorcin, das dann unter Abspaltung der beiden Hydroxylwasserstoffatome und Aufnahme von 2 At. Brom Pentabromresorcin liefert. Diese beiden Brom werden beim Erwärmen wieder abgespalten, u. es resultiert Tribromresochinon, dem vermutlich nebenstehende metachinoide Formel zukommt.

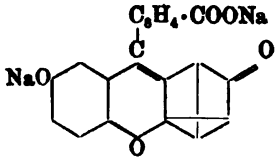


Pentabromresorcin, $C_6HO_2Br_5$, liefert beim Erhitzen auf 157—160° *Tribromresochinon*, $C_6HO_2Br_3$. Gelbrote Nädelchen aus thiophenfreiem Bzl. Färbt sich bei 190° dunkel. F. 220° unter Zers. Reduziert man Tribromresochinon mit Stanniol und verd. Salzsäure, so entsteht *Tetrabromdiresorcin*, $C_{12}H_6O_4Br_4$. Rötliche Nadeln aus Eg. F. 280°. Farblos l. in NH_3, mit dunkler Farbe in Alkali. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von Hydroxylamin und Phenylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2437—45. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

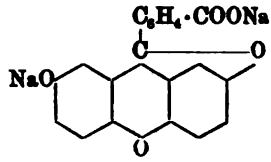
Richard Meyer und **Karl Marx**, *Zur Konstitution der Phthaleinsalze. Phenolphthalein* liefert beim Lösen in Alkali und Eindampfen folgende Salze: K-Salz, $C_{20}H_{12}O_4K_2$. Tiefrote, hygroskopische M. — Na-Salz, $C_{20}H_{12}O_4Na_2$. Fast schwarze M. mit metallischem Glanz. Das K-Salz liefert in Bzl. mit Bromäthyl bei 100° den *chinoiden Phenolphthaleindiäthyläther*, $C_{20}H_{12}O_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 98—104°. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. geht er allmählich, mit A. sofort in den *lactoiden Phenolphthaleindiäthyläther*, $C_{10}H_{12}O_2(OC_2H_5)_2$, über. Weiße Blättchen aus A. F. 118—120°. Letzterer entsteht auch direkt aus Phenolphthalein mit alkoh. KOH und Jodäthyl.

Weiter werden die Absorptionsspektren der Alkalisalze von *Phenolphthalein*, *Tetrabromphenolphthalein*, *Hydrochinonphthalein*, *Fluorescein* u. *Eosin* genau untersucht. Die Spektralkurven sind für alle fünf Phthaleine außerordentlich ähnlich. In den alkal. Lsgg. befindet sich danach hauptsächlich das chinoide Salz $NaOOC \cdot C_6H_4 \cdot C(=C_6H_4=O)(C_6H_4ONa)$, daneben aber auch nach Ansicht der Vff. etwas farbloses, lactoides Salz $OOC \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_4ONa)_2$, das die B. der Diäther bedingt. Die Verschiedenheit der Farbe der chinoiden Äther und der Alkalisalze läßt sich vielleicht aus verschiedener räumlicher Anordnung erklären. Für die Salze des *Hydrochinonphthaleins* nehmen die Vff. die metachinoiden Formeln:

Digitized by Google



bezw.

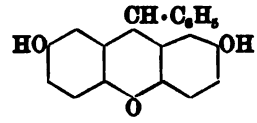


an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2446—53. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

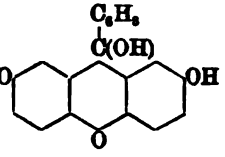
Richard Meyer und **Karl Witte**, *Kondensationsprodukte des Hydrochinons.* Bei dem Studium der Kondensation von Hydrochinon u. Benzaldehyd sind die Vff. zu anderen Ergebnissen gekommen als SCHORYGIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 1094; C. **1908** I. 824). Versetzt man die w. Lsg. von Hydrochinon in W. mit H_2SO_4 und allmählich mit Benzaldehyd, so erhält man *2,7-Dioxyphenylxanthen* von der Formel (I.). Farblose Nadeln aus verd. A. oder Eg. F. 259° unter Zers. und Rotfärbung. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$. Weiße Nadeln aus Eg. F. 200° unter Zers. — *Benzoylverb.*, $C_{19}H_{12}O_3(C_7H_5O)_2$. Feine Nadeln aus Eg. F. 237°. — *Dimethyläther*, $C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$. Mit Dimethylsulfat und Alkali unter Selbsterwärmung. Farblose Kryställchen. F. 132°. — *Diäthyläther*, $C_{19}H_{12}O(OC_2H_5)_2$. Mit alkoh. KOH und Bromäthyl beim Kochen. Weiße Nadeln aus A. F. 100—101°. — *Dibenzyläther*, $C_{19}H_{12}O(OC_7H_7)_2$. Nadeln aus Bzl. + A. F. 190°.

Oxydiert man die Acidylderivate des 2,7-Dioxyphenylxanthens (I.), so wird das Triphenylmethanderivat zu einem Triphenylcarbinolderivat von der Formel II. oxydiert. — *Verb.* $C_{19}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$ (III.). Aus der Acetylverb. des 2,7-Dioxyphenylxanthens in Eg. beim Kochen mit Chromsäure. Krystalle aus A. F. 171—172°. — *Verb.* $C_{19}H_{12}O_3(C_7H_5O)_2$ (analog III.). Entsteht in gleicher Weise aus der Benzoylverb. des Dioxyphenylxanthens. Krystalle aus A. oder Eg. F. 209°. Durch Verseifung der beiden Verbb. konnte kein faßbares Prod. erhalten werden. Verss., Hydrochinon mit anderen Aldehyden zu kondensieren, ergaben kein Resultat.

I.

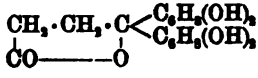


II.

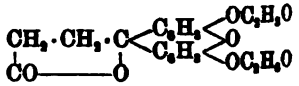


III.

IV.



V.

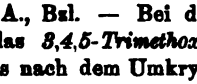


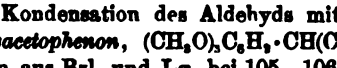
Beim Sieden von Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol. Hydrochinon entstand *Hydrochinonsuccinein*, $C_{16}H_{14}O_6$ (IV.). Weiße Nadeln aus A. oder Eg. F. 217°. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Wasserabspaltung die *Acetylverb.* $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ (V.). Weiße Kryställchen aus Eg. F. 161—162°. An Stelle einer entsprechenden Benzoylverb. entstand nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode nur Hydrochinonbenzoat. Bei der Verseifung der Acetylverb. tritt Zerfall ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2453—59. 11/7. [22/6.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

F. Mauthner, *Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds. Synthese der Methylsinapinsäure.* Der vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 920; C. **1908**. I. 1623)

Digitized by Google

künstlich dargestellte, von SEMMLER (S. 169) durch Abbau des Isoelemicins mit Ozon erhaltene *Trimethylgallus-(3,4,5-Trimethoxybenz)-aldehyd* wurde durch die folgenden Derivate u. Rkk. näher charakterisiert: Mit Hydrazin entsteht das *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydibenzalazin*, $[(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N-]_2$; gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 195—196°; unl. in Ä., wl. in h. W., Lg., ll. in A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — *Oxim*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Nadeln aus Bzl.; F. 83—84°; ll. in A., Ä., schwerer in h. Bzl.; unl. in Lg. — Das mit *Benzidin* gewonnene *3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydibenzalderivat*, $[(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4-]_2$, krystallisiert aus Bzl. und Lg. in gelben Nadeln; F. 210—211°; ll. in h. A., Bzl., unl. in Lg. — Die nach der PERKINschen Rk. bei 140—150° erhaltene *3,4,5-Trimethoxyzimtsäure* erwies sich identisch mit GADAMERs *Methylsinapinsäure*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$; Nadeln aus W.; F. 124°; wl. in k. W., sonst ll. — Die Kondensation mit Propionsäureanhydrid + Na-Propionat führte analog zur *3,4,5-Trimethoxy-α-methylzimtsäure*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$; Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 157—158°; ll. in w. W., Bzl., schwerer in Lg. Das ölige Nebenprod. scheint aus *3,4,5-Trimethoxypropenylbenzol* zu bestehen, das wegen seiner konstitutiven Beziehungen zum Anethol noch eingehender untersucht werden soll. — Durch Erhitzen des Trimethylgallusaldehyds mit *3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* in Eg. wurde das *Trimethoxybenzalderivat* der Formel I. erhalten; rote Nadeln aus Bzl. und Lg.; F. 141—142°; wl. in

I. 

II. 

Ä., Lg., ll. in A., Bzl. — Bei der alkal. Kondensation des Aldehyds mit Acetophenon trat das *3,4,5-Trimethoxybenzalbisacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, auf, das nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. und Lg. bei 105—106° schm.; unl. in Ä., ll. in A., Bzl., wl. in w. Lg. — Beim Kochen von Trimethylgallusaldehyd mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in A. resultierte die *α-3,4,5-Trimethoxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure* (II.); gelbe, in A. und Ä. unl., in h. Xylol wl., in w. Nitrobenzol leichter l. Nadeln vom F. 262—263°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2530—33. 25/7. [4/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Ponzio und **R. Giovetti**, *Umwandlung der Benzhydroxamsäure in Anilide.* Benzhydroxamsäure liefert in alkal. Lsg. mit Aryldiazoniumchloriden (vgl. BORSCHE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 737; C. **1907**. I. 960) wenig beständige Verbb., wahrscheinlich Diazoniumsalze der S., die beim Erhitzen mit A. unter N_2O-Entw. Anilide der Formel $ArNHCOC_6H_5$ geben. Danach kommt auch den Diazoniumsalzen die Formel $C_6H_5C(:O)NHO(N_2Ar)$ zu und der Benzhydroxamsäure die entsprechende Struktur $C_6H_5C(:O)NHOH$. Die angegebene Zers. zu den Aniliden ist jedenfalls mit der von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 3148) beobachteten zu vergleichen.

Experimenteller Teil. *Benzhydroxamsäure* und a) *Diazobenzolchlorid.* Zu einer Lsg. von 3,4 g Benzhydroxamsäure in 40 ccm 10%ig. NaOH fügt man eine Lsg. von Diazobenzolchlorid (erhalten aus 2,3 g Anilin durch 1,65 g $NaNO_2$, 7,35 g rauchender HCl und 45 ccm W.) und erhitzt den entstehenden Nd. mit wenig A., wobei unter N_2O-Entw. *Benzanilid*, $C_6H_5CONHC_6H_5$, F. 161—162°, erhalten wird. b) *o-Diazotoluolchlorid.* Dabei wurde das *Benzoyl-o-toluid*, $C_6H_5CONHC_6H_4CH_3$, F. 142—143°, und analog aus c) *p-Diazotoluolchlorid* die entsprechende *p-Verb.*, $C_6H_5CONHC_6H_4CH_3$, F. 158°, erhalten. d) *p-Diazoanisolchlorid.* Dabei wurde das *Benzoyl-p-anisidin*, $C_6H_5CONHC_6H_4OCH_3$, F. 153—154°, und aus e) *as. m-Diazoxylol* das *Benzoyl-m-xylidin*, $C_6H_5CONHC_6H_3(CH_3)_2$, F. 192°, gewonnen. Alle diese Anilide sind bereits in der Literatur beschrieben. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 655—57. 30/6. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

Julius Stieglitz, *Syn- und Antistereoisomerie von Stickstoffverbindungen.* Stieglitz u. Earle (Amer. Chem. Journ. **30**. 399; C. **1904**. I. 238) haben in den beiden Chlorimido-m-nitrobenzoesäuremethylestern das erste Paar stereoisomerer Ester von der allgemeinen Formel $RC(:NCl)OR'$ aufgefunden. In der vorliegenden Abhandlung gibt Vf. eine vorläufige Übersicht über die Ergebnisse weiterer Vers. zur Darst. *stereoisomerer Chlorimidoester*, die vom Vf. in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt worden sind.

Die Darstellung von *α*(I.)- *und β*(II.)-*Chlorimido-m-nitrobenzoesäuremethylester*,

I. $NO_2C_6H_4C(Cl)=N-OCH_3$ II. $NO_2C_6H_4C(=N-Cl)-OCH_3$

(vgl. Stieglitz und Earle, l. c.), ist von **Hilpert** so verbessert worden, daß beide Ester jetzt leicht erhalten werden können. *α-Verb.* (als *α*-Verbindung wird immer das höher schmelzende Isomere bezeichnet), Nadeln, F. 88°, schwerer l. in Chlf. und Lg., als die *β*-Verb. Geht beim Umkrystallisieren, beim Schmelzen und Wiedererstarren, bei mäßiger Hitze (150°) nicht in die beständigere *β*-Verb. über, wohl aber bei der Einw. von trocknem Chlor. *β-Verb.*, dicke Prismen, F. 84°, entsteht in größerer Menge als die *α*-Verb. Sie kann durch physikalische Mittel nicht in letztere übergeführt werden, doch entsteht eine geringe Menge der *α*-Verb. bei Einw. von Cl. Ein Gemisch gleicher Teile beider Isomeren schm. bei 63—65°.

α- und β-Chlorimido-m-nitrobenzoesäureäthylester, $NO_2C_6H_4C(:NCl)OC_2H_5$, mit **Hale**. *α-Verb.*, lange, flache Nadeln, F. 63°, ist die beständigere Modifikation, gleicht aber sonst in jeder Beziehung dem *α*-Methylester. Die *β-Verb.*, kleine, gestreifte Prismen, F. 52°, entsteht nur in sehr kleiner Menge. Wird durch trocknes Chlor in die *α*-Verb. übergeführt.

Mit **Hilpert**: *α- und β-Chlorimido-p-nitrobenzoesäuremethylester*, $NO_2C_6H_4C(:NCl)OCH_3$. Die *α-Verb.* gleicht in Aussehen, Beständigkeit und Verhalten der *α*-Verb. der m-Reihe. Nadeln, F. 99—100°. *β-Verb.*, dicke Prismen, F. 76°, ist die leichter l. und beständigere Form. Chlor wandelt die *α*-Form in *β*-Form und letztere in geringem Umfange in die *α*-Form um. Ein Gemisch beider Isomeren schm. bei ca. 60°. — *α- und β-Chlorimido-p-nitrobenzoesäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4C(:NCl)OC_2H_5$. Beide Modifikationen gleichen vollkommen den Äthylestern der m-Reihe, auch darin, daß die *β*-Verb. die unbeständigere ist, und nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann. *α-Verb.*, Nadeln, F. 96°, *β-Verb.*, Platten, F. 90°. Ein Gemisch beider Verbb. schm. bei ca. 72°. — *α- und β-Chlorimido-m-nitro-p-methylbenzoesäuremethylester*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_2C(:NCl)OCH_3$. *α-Verb.*, Platten, F. 84—85°, ist die schwerer l. u. unbeständigere Modifikation. Wird durch Cl in die *β*-Verb. übergeführt. *β-Verb.*, Nadeln, F. 71°. F. des Gemisches 53—54°. — *α- und β-Chlorimido-β-naphthoesäuremethylester*, $C_{10}H_7C(:NCl)OCH_3$. *α-Verb.*, Nadeln, F. 125°, ist die schwerer l. Form. *β-Verb.*, Platten, F. 72°. F. des Gemisches 66 bis 67°. Beide Formen sind annähernd gleich beständig u. können durch Kochen mit W., aber nicht durch physikalische Mittel, ineinander übergeführt werden. — *α- und β-Chlorimido-β-naphthoesäureäthylester*, $C_{10}H_7C(:NCl)OC_2H_5$. *α-Verb.*, nadelartige Lamellen, F. 72°, ist schwerer l. Die *β-Verb.* konnte nur in Form eines gesättigten Gemisches mit der *α*-Verb. (F. 39°) isoliert werden.

Der Nachweis, daß die Struktur bei jedem Paar der Stereoisomeren identisch ist, wurde auf folgende Weise geführt. Jedes der Isomeren wurde in reinster Form in Lg.-Lsg. mit trocknem HCl behandelt. Es findet dann entsprechend der Gleichung: $RC(:NCl)OR' + 2HCl = RC(:NH_2Cl)OR' + Cl_2$ Reduktion unter B. des Hydrochlorids des die Muttersubstanz darstellenden Imidoesters statt. Die

Digitized by Google

Identität der aus beiden Modifikationen gebildeten Imidoestersalze ergibt sich daraus, daß diese beim Erhitzen entsprechend der Gleichung:

$$RC(:NH_2Cl)OR' = RCONH_2 + R'Cl$$

in Säureamide zerfallen, deren FF. bei jedem der Isomeren identisch sind, gleichviel ob die reinen Amide oder Gemische aus beiden Isomeren geprüft werden. Die Identität der Imidoestersalze ergibt sich fernerhin daraus, daß bei der Einw. von W. derselbe Säureester entsprechend der Gleichung:

$$RC(NH_2Cl)OR' + H_2O = RCO_2R' + NH_4Cl$$

gebildet wird. Daß beide Formen dasselbe Mol.-Gew. besitzen, wurde durch Mol.-Gew.-Bestst. festgestellt. Physikalische oder Krystallisomerie ist deshalb ausgeschlossen, weil beide Formen durch physikalische Mittel (Erhitzen, Schmelzen, Umkrystallisieren) nicht ineinander übergeführt werden können. Ein Gemisch beider Formen hat immer einen bedeutend (zuweilen um 20—50°) niedrigeren F., als jede der beiden Formen. Der F. des Gemisches bleibt nach dem Stehen und Wiedererstarren unverändert. Ein weiterer Beweis für die Stereoisomerie dieser Verbb. besteht darin, daß die unbeständigere Form durch Cl leicht in die beständigere übergeführt werden kann, und daß diese Rk. umkehrbar ist, ein Verhalten, das für stereoisomere Verbb. dieser Art charakteristisch ist.

Die stereoisomeren Chlorimidoester sind die ersten bekannten Verbb. vom Typus: $\begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH und WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 11. 1243), bei denen Z als Cl-Atom die einfachst mögliche Form besitzt. (Amer. Chem. Journ. **40**. 36—46. Juli 1908. [Sept. 1907.] Chicago. Kent Chem. Lab. of the Univ.) ALEXANDER.

Arthur George Perkin und **Frederick Mollwo Perkin**, *Die elektrolytische Oxydation einiger Oxybensoesäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. C. **1905**. II. 620.) Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 g *Gallussäure* in 1 l einer 15%ig. Na_2SO_4-Lsg., zu welcher 5 ccm 4-n. H_2SO_4 gesetzt sind, mit einem Strom von 4 Amp. u. 7 Volt erhält man in 7 Stdn. *Purpurogallincarbonsäure* in ca. 34% Ausbeute; hierbei wurde eine rotierende Bleikathode von 0,5 qdm Oberfläche und eine Platinanode von 1,5 qdm Oberfläche angewendet, die durch keine Scheidewand getrennt waren. Bessere Resultate erzielt man bei der Elektrolyse von 30 g Gallussäure in ca. 800 ccm einer 15%ig. Natriumacetatlsg. mit einem Strom von 2,5 bis 3 Amp. und 5—6 Volt; das Oxydationsprod. besteht aus reinem purpurogallincarbonsaurem Natrium, $Na \cdot C_{12}H_7O_7 + 4H_2O$, das sich als orangebraunes Krystallpulver bei längerem Stehen absetzt; nach dem Trocknen bei 160° zieht es $1H_2O$ aus der Luft an; es ist swl. in sd. W. u. krystallisiert aus konz. Lsg. in Nadeln ohne W. $K \cdot C_{12}H_7O_7 + 3H_2O$, Nadeln. $Ba(C_{12}H_7O_7)_2$, orangerote Nadeln, fast unl. in W. Die aus dem Na-Salz frisch gefällte *Purpurogallincarbonsäure*, $C_{12}H_8O_7$, ist zl. in sd. A. und krystallisiert nach dem Einengen der Lsg. in orangegelben Blättchen, welche bis 300° nicht schm. und bei starkem Erhitzen etwas sublimieren; die S. zeigt in alkal. Lsg. die Rkk. des Purpurogallins. Acetylderivate und Prodd. der Einw. von Brom konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — *Tetramethylpurpurogallincarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{18}O_7 = C_{11}H_2O(OCH_3)_4 \cdot CO_2CH_3$, durch Einw. von sehr viel Methylsulfat und konz. KOH auf die S. in ca. 25% Ausbeute erhalten, bildet blaßgelbe Nadeln aus A., F. 120—121°, wl. in A. — Bei kurzem Digerieren des Esters mit verd. alkoh. KOH und Ansäuern der mit W. versetzten Lsg. erhält man die *Tetramethylpurpurogallincarbonsäure*, $C_{16}H_{16}O_7 = C_{11}H_2O(OCH_3)_4 \cdot CO_2H$, schwachgelbliche Nadeln aus verd. A., F. 182—183°, ll. in A., wl. in Bzl. — Wie

Digitized by Google

Purpurogallin (A. G. PERKIN, STEVEN, Journ. Chem. Soc. London **83**. 192; C. **1903**. I. 639) erleidet auch Purpurogallincarbonsäure eine Isomerisierung, wenn man 3 g der S. mit 30 ccm 50%ig. KOH erhitzt, bis beim Verdünnen keine Grünfärbung mehr auftritt; nun fällt verd. H_2SO_4 aus der Lsg. *Purpurogalloncarbonsäure*, $C_{12}H_8O_7$, gelbe Nadeln aus verd. A., wasserfrei oder mit ca. $2H_2O$, schm. nicht bis 300°; die alkal. Lsg. färbt sich ebenso wie die der Purpurogallinsäure an der Luft rot, doch konnten die entstandenen Prodd. nicht isoliert werden; färbt gebeizte Wolle wie Purpurogallon. Essigsäureanhydrid bewirkt in Ggw. von etwas Pyridin Acetylierung unter Abspaltung von H_2O; *Acetylanhydropurpurogalloncarbonsäure*, $C_{12}H_4O_4(C_2H_3O)_2$, bildet farblose Nadeln aus Bzl. + Nitrobenzol, F. 236—238° (unter Aufschäumen); bei der Hydrolyse wird H_2O wieder angelagert. — *Tetramethylpurpurogalloncarbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{18}O_7 = C_{11}H_3O(OCH_3)_4 \cdot CO_2CH_3$, farblose Prismen aus PAe., F. 110—111°. — *Tetramethylpurpurogallonsäure*, $C_{16}H_{16}O_7 = C_{11}H_3O(OCH_3)_4 \cdot CO_2H$, farblose Nadeln aus Bzl. oder A., F. 166—167°. — Die elektrolytische Oxydation von *Gallussäure* und *Protocatechusäure* in 60%ig. H_2SO_4 ergab *Flavellagsäure*, $C_{14}H_6O_9$, und *Catellagsäure*, doch sind die Resultate nicht so günstig, wie bei der Oxydation mit Persulfat. (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **89**. 251; C. **1906**. I. 1417.) (Proceedings Chem. Soc. **24**. 149. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1186—97. Juli. Leeds. Univ. The Clothworkers Research Lab.) FRANZ.

K. Fries und **W. Klostermann**, *Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren*. Zwischen dem Cumarin u. seinen im Benzolkern alkylierten Derivaten einerseits und den im Pyronring in der 4-Stellung (s. Formel I.) alkylierten Abkömmlingen andererseits existieren bemerkenswerte Unterschiede. Die Vff. untersuchen die Umwandlung der verschieden substituierten Cumarine in Cumarinsäuren und o-Cumarsäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 871; C. **1906**. I. 1247, siehe auch STOERMER, FRIDERICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 343; C. **1908**. I. 833). Es zeigte sich, daß nicht nur mit steigender Zahl, sodern auch mit zunehmender Größe der KW-stoffreste die Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung sinkt. Verwickelter liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung der Cumarine oder Cumarinsäuren in o-Cumarsäuren. *Cumarin* und die Benzolkernhomologen werden durch wss. KOH sehr langsam, *4-Methylcumarine* dagegen rasch, *3,4-Dialkylcumarine* gar nicht aufgespalten. Mit Natriumäthylat werden *Cumarin* und *7-Methylcumarin* leicht aufgespalten. Hierbei entstehen als Zwischenprodd. *Cumarsäureester*, die leuchtend gelbgefärbte Alkalisalze liefern. Ganz anders verhält sich *4,7-Dimethylcumarin*. Dasselbe liefert gar keine Cumarsäure, sondern zwei Verbb. $C_{22}H_{20}O_4$ und $C_{21}H_{22}O_2$. Letztere entsteht auch aus ersterer durch CO_2-Abspaltung mit Alkali. Beide Verbb. sind Ketone. Die Vff. nehmen vorläufig unter Vorbehalt für die *Verb.* $C_{22}H_{20}O_4$ die Formel II. und für die *Verb.* $C_{21}H_{22}O_2$ die Formel III. an. — *4,6-Dimethylcumarin* verhält sich ganz ebenso wie die 4,7-Dimethylverb. Auch hier entsteht ein Keton, $C_{21}H_{22}O_2$. — *3,4,7-Trimethylcumarin* liefert nur Cumarinsäure, aber weder Cumarsäure noch eine den eben erwähnten Ketonen ähnliche Verb. Das Gleiche gilt für *3-Äthyl-4,7-dimethylcumarin* und für *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin*. Umgekehrt werden *1',4-* und *1',5-Dimethyl-o-cumarsäure* mit HCl bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden in die entsprechenden Cumarine verwandelt, während *o-Cumarsäure* u. *4-Methyl-o-cumarsäure* auch nach tagelangem Stehen kaum verändert werden.

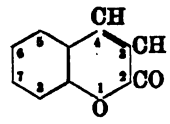
Experimenteller Teil. *o-Cumarsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 g Cumarin beim 8-stdg. Kochen mit 3,5 g Natrium in 70 ccm absol. A., Eingießen in Eiswasser mit 10 ccm Eg. u. Übersättigen mit Soda. Derbe Täfelchen aus PAe. F. 87°; ll. in Eg., A., Chlf., wl. in Bzn. und PAe. In sehr verd. Alkali tiefgelb ohne Fluorescenz l. Nach kurzer Zeit verschwindet die gelbe

Digitized by Google

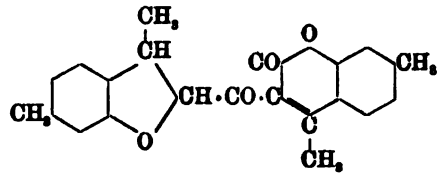
Farbe, und Fluorescenz tritt auf (Verseifung zu o-Cumarsäure). Die alkoh. ammoniakalische Lsg. reduziert beim Erwärmen $AgNO_3$. — *4-Methylcumarsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$ = $(OH)^2(CH_3)^4C_6H_2 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$. Wird analog dargestellt. Tafeln aus wenig Methylalkohol. F. 105°; sll. in A. und Bzl., wl. in Bzn. Verhält sich genau wie der o-Cumarsäureester.

4,7-Dimethylcumarin (l. c.) liefert bei der Natronschmelze *4-Methyl-2,1-salicylsäure*. Mit wss. Alkali entsteht *1¹,4-Dimethyl-o-cumarsäure*. Dieselbe gibt beim Erhitzen über den F. *1¹,4-Dimethyl-2-oxystyrol*. Die S. ist in kons. H_2SO_4 gelb l. Die gelbe Farbe verschwindet nach kurzer Zeit unter Rückbildung von Dimethylcumarin. Auch die Lsg. in Soda scheidet allmählich Dimethylcumarin ab. Wenn man bei der Darst. des 4,7-Dimethylcumarins weniger H_2SO_4 anwendet (15 g m-Kresol, 13 g Acetessigester, 10 ccm H_2SO_4), so entsteht eine *Verb.* $C_{19}H_{18}O_3$, die die Vff. für *Kresoxyl-4,7-dimethylhydrocumarin* (IV.) halten. Längliche Prismen

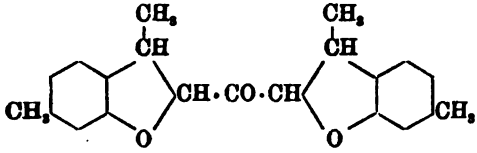
I.



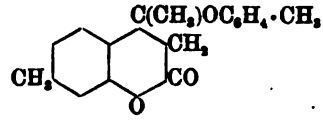
II.



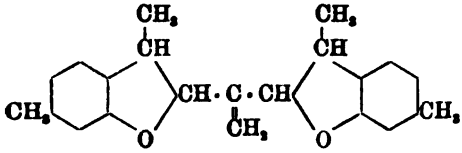
III.



IV.



V.



aus A. F. 220°. Siedet ohne Zers.; unl. in k., l. in sd. Alkali, sll. in h. A., Eg., Bzl., Ä. Liefert beim Erwärmen mit SS. Dimethylcumarin und m-Kresol. Erhitzt man 45 g 4,7-Dimethylcumarin mit 14 g Natrium in 300 ccm absol. A. auf 160 bis 170°, so entsteht eine *Verb.* $C_{21}H_{22}O_3$ [*1-(2,5-Dimethylhydrocumarilyl)-2,5-dimethylhydrocumaron*] (III.). Monokline, dimorphe Krystalle aus A. F. 185,5°. Erstarrt zu einer glasigen M., die erst bei 93—95° schm., bei 140° wieder fest wird und dann wieder den F. 185,5° zeigt. Langsam l. in k. Alkali. — $C_{21}H_{22}O_3$, HBr. Gelber, krystallinischer Nd. aus Chlf. Wird von W. zers. — *Oxim*, $C_{21}H_{23}O_3N$. Täfelchen aus Bzl. F. 220°. — *Phenylhydrazon*, $C_{27}H_{28}O_2N_2$. Gelbliche Nadeln aus A. F. 198°. — *Verb.* $C_{22}H_{24}O_3$ (V.). Aus der Verb. $C_{21}H_{22}O_3$ mit Magnesiumjodmethyl. Große Krystalle aus A. F. 145°; sll. in h. A., Eg., Bzl. Blutrot l. in kons. H_2SO_4, unl. in Alkali. — *Methoxyverb.* $C_{22}H_{24}O_3$. Aus der Verb. $C_{21}H_{22}O_3$ mit Jodmethyl u. Natriumäthylat. Tafeln aus Methylalkohol F. 165°; ll. in Chlf., Bzl., l. in w. A. u. Eg. H_2SO_4 löst braunrot. — *Äthoxyverb.* $C_{23}H_{26}O_3$. Darst. analog. Derbe Prismen aus A. F. 156°. — *Verb.* $C_{22}H_{20}O_4$ [*3-(2,5-Dimethylhydrocumarilyl)-4,7-dimethylcumarin*] (II.). Aus 4,7-Dimethylcumarin durch Erhitzen mit Natriumäthylat. Weiße Nadeln aus Eg. F. 257° unter Zers.; ll. in Bzl., swl. in Eg., wl. in A., Ä. Liefert beim Kochen mit wss. Alkali die vorher beschriebene Verb. $C_{21}H_{22}O_3$. Orangerot l. in H_2SO_4.

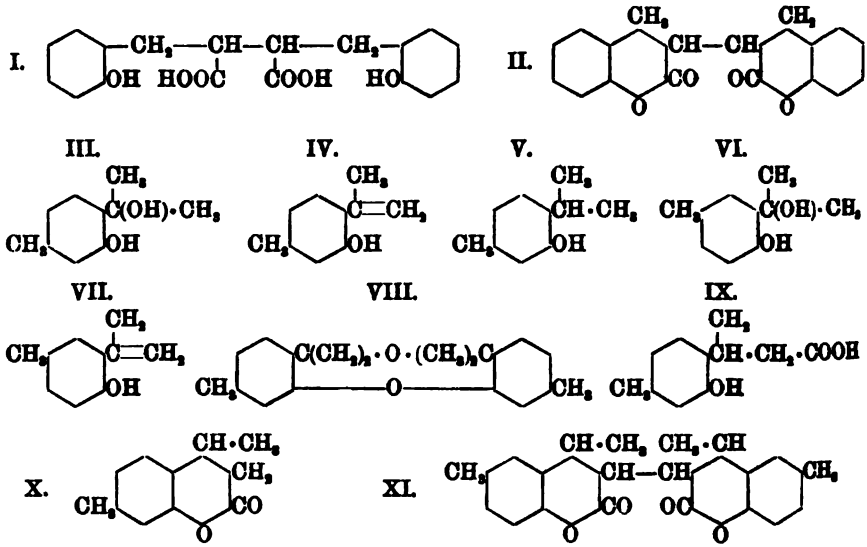
4,6-Dimethylcumarin. Aus p-Kresol und Acetessigester analog der 4,7-Verb. Flache Tafeln. F. 150°; ll. in h. Eg., Bzl., swl. in A., wl. in Bzn. u. W. Farblos

Digitized by Google

l. in Alkali und konz. H_2SO_4. Liefert beim 4-stdg. Kochen mit 40%ig. Kalilauge *1',5-Dimethyl-o-cumarsäure*, $C_{11}H_{12}O_3$ = $(OH)^2(CH_3)^5C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Blättchen aus Methylalkohol + W. Zers. sich bei ca. 138° unter CO_2-Abspaltung und B. von *1',5-Dimethyl-2-oxystyrol*. Erhitzt man 4,6-Dimethylcumarin mit Natriumäthylat, so entsteht eine *Verb.* $C_{21}H_{22}O_3$ (analog III.). Farblose Krystalle aus A. F. 199°; sll. in Chlf., swl. in Ä., A., Eg., wl. in Bzl. Gelbrot l. in H_2SO_4, gelb in w. Alkali. — *Oxim* $C_{21}H_{23}O_3N$. Mkr. Nädelchen aus Bzn. F. ca. 120°.

3-Äthyl-4,7-dimethylcumarin, $C_{13}H_{14}O_2$. Aus 14 g m-Kresol, 15 g Äthylacetessigester und 10 ccm H_2SO_4. Nadeln aus A. F. 87°; ll. in w. A., Bzl., Eg. Liefert beim Kochen mit Alkali oder Natriumäthylat nur die entsprechende Cumarinsäure. — *3-Benzyl-4,7-dimethylcumarin*, $C_{18}H_{16}O_2$. Aus 10 g Benzylacetessigester und 7 g m-Kresol mit H_2SO_4. Weiße Nadeln aus A. F. 117°; sll. in Chlf., sll. in A., Bzl., Eg., wl. in Ä. Liefert mit Alkali oder Natriumäthylat nur Cumarinsäure. Schließlich bestimmen die Vff. für die verschiedenen substituierten Cumarine die Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung. (LIEBIGs Ann. **362**. 1—29. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

K. Fries und **G. Fickewirth**, *Über die Reduktion von Cumarinen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung*. Die Verss., die Cumarine mit Zinkstaub in alkal. Lsg. zu Hydrocumarinen zu reduzieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Aus *Cumarin* selbst entsteht hierbei hauptsächlich *Melilotsäure* und daneben *Tetrahydrodicumarsäure* (I.) in zwei isomeren Modifikationen, deren jede ein besonderes *Tetrahydrodicumarin* (II.) liefert. Im Gegensatz dazu liefert *4,7-Dimethylcumarin* (Nomenklatur s. vorstehendes Ref. Formel I.) bei der gleichen Behandlung *Dimethyl-(2-oxy-4-methylphenyl)-carbinol* (III.) (diese Verb. wird im folgenden kurz als *Oxythymol* bezeichnet), *1',4-Dimethyl-2-oxystyrol* (IV.) u. *Thymol* (V.), und zwar das Oxythymol



III. als primäres Prod. Dieselben Ergebnisse hat die gleiche Reduktion der zugehörigen 1',4-Dimethylcumarsäure. Genau ebenso wie das 4,7-Dimethylcumarin verhält sich *4,6-Dimethylcumarin*. Es liefert *Dimethyl-(2-oxy-5-methylphenyl)-carbinol* (VI.) und *1',5-Dimethyl-2-oxystyrol* (VII.); dagegen konnte das dem Thymol

Digitized by Google

entsprechende Prod. noch nicht rein erhalten werden. *3,4,7-Trimethylcumarin* wird durch Zinkstaub in alkal. Lsg. kaum angegriffen.

Experimenteller Teil. Löst man *Cumarin* in 10%ig. Natronlauge u. kocht nach dem Verdünnen mit Zinkstaub, so entsteht als Hauptprod. *Melilotsäure*. Daneben entstehen zwei isomere Tetrahydrodicumarsäuren. *α-Tetrahydrodicumarsäure*, $C_{18}H_{16}O_6$ (I.). Tafeln aus Aceton (mit Krystallaceton), F. 280—282°, sll. in A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., Ä. Liefert beim Erhitzen (am besten in Eg) *α-Tetrahydrodicumarin*, $C_{18}H_{14}O_4$ (II.). Nädelchen aus Eg., F. 284°; von 220° ab Gelb- bis Braunfärbung, wl. in Ä., Bzl., A., sll. in Eg., Chlf. *β-Tetrahydrodicumarsäure* findet sich als Anhydrid im Rückstand von der Vakuumdestillation der Melilotsäure. Prismen mit Krystallaceton aus Aceton, F. 158° unter B. von *β-Tetrahydrodicumarin*. Nadeln aus Eg., F. 256° unter Bräunung.

4,7-Dimethylcumarin liefert beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub *Dimethyl-(2-oxy-4-methylphenyl)-carbinol*, $C_{10}H_{14}O_2$ (Oxythymol III.). Rosettenförmig vereinigte Spieße aus Bzl., F. 64°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen für sich in 1',4-Dimethyl-2-oxystyrol (s. unten) über. Beim Kochen mit W. oder SS. entsteht das dimolekulare Styrolderivat. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht eine *Verb.* $C_{20}H_{14}O_2$, der die Vff. die Formel VIII. zuerteilen. Farblose, derbe Prismen aus A., F. 132°. — *Dimolekulares 1',4-Dimethyl-2-oxystyrol*, $(C_{10}H_{12}O)_2$, entsteht bei längerem Kochen (40 Stdn.) von 4,7-Dimethylcumarin mit Natronlauge u. Zinkstaub. Farblose, derbe Krystalle aus Ä. auf 1 Mol. Ä. Weißes Pulver (ohne Krystalläther), F. 72—74°. Depolymerisiert sich bei der Dest. zu *1',4-Dimethyl-2-oxystyrol* (IV.). Außerdem entsteht bei der genannten Reduktion von 4,7-Dimethylcumarin etwas *Thymol* (V.) und eine noch nicht aufgeklärte *Verb.* $(C_{10}H_{12}O)_4$. Täfelchen aus A., F. 186°.

Reduziert man *1',4-Dimethyl-o-cumarsäure* in sd. W. mit Natriumamalgam, so entsteht *1',4-Dimethyl-o-hydrocumarsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$ (IX.). Hakenförmige Nadeln aus Bzn., F. 98°, sll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen *4,7-Dimethylhydrocumarin* (X.). Öl. Hält man die Fl. bei der Reduktion essigsauer, so entsteht daneben etwas *Tetramethyltetrahydrodicumarin*, F. gegen 250°.

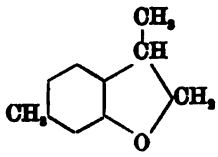
Reduziert man *4,6-Dimethylcumarin* durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht *Dimethyl-(2-oxy-5-methylphenyl)-carbinol*, $C_{10}H_{14}O_2$ (VI.). Zu Rosetten vereinigte Stäbchen aus Bzn., F. 82°. Bei längerem Kochen entsteht auch hier zunächst *dimolekulares 1',5-Dimethyl-2-oxystyrol* u. daraus durch Dest. *1',5-Dimethyl-2-oxystyrol* (VII.), Kp. 217°. *Benzoylverbindung*. Krystalle, F. 49°. Nebenbei entstehen zwei isomere *Tetrahydrodi-(4,6-dimethylcumarine)*, $C_{22}H_{22}O_4$ (XI.). *α-Verb.* Derbe Nädelchen aus Eg., F. 284°, wl. in Alkali. *β-Verb.* (entsteht namentlich, wenn man anstatt vom 4,6-Dimethylcumarin von *1',5-Dimethylcumarsäure* ausgeht). Derbe, farblose Kryställchen aus A., F. 254°. (Liebigs Ann. **362**. 30—48. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

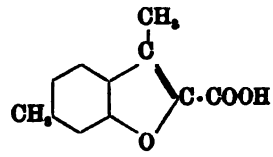
K. Fries und **G. Fickewirth**, *Cumaron- und Hydrocumaronderivate aus 4,7-Dimethylcumarin*. Die folgenden Verss. bezweckten hauptsächlich die Gewinnung von *2,5-Dimethylhydrocumaron* (I.) zu Vergleichszwecken. Die Darst. gelang leicht aus *2,5-Dimethylcumarilsäure* (II.) durch Reduktion und CO_2-Abspaltung.

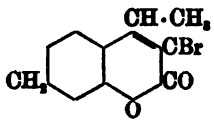
Versetzt man *4,7-Dimethylcumarin* in Chlf. mit der gleichen Menge Brom, so entsteht *3-Brom-4,7-dimethylcumarin*, $C_{11}H_9O_2Br$ (III.). Weiße Nadeln aus A. F. 138°. Liefert mit h., alkoh. KOH *2,5-Dimethylcumaron-1-carbonsäure* (*2,5-Dimethylcumarilsäure*), $C_{11}H_{10}O_3$ (II.). Schiefwinklige Tafeln aus A. F. ca. 212° unter geringer Zers.; sll. in h. A., Eg., zwl. in Bzl. — *Äthylester*. Nädelchen aus PAe. F. 38°. Die S. liefert bei der Destillation mit 3 Tln. Natronkalk *2,5-Dimethylcumaron*, $C_{10}H_{10}O$. Kp. 218°. — Pikrat. F. 79°. Die Dimethylcumarilsäure liefert bei der

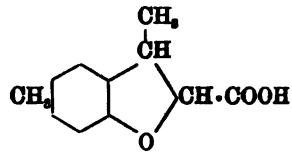
Digitized by Google

Reduktion mit 15 Tln. 8%ig. Natriumamalgam und sd. W. *2,5-Dimethylhydrocumaron-1-carbonsäure* (*2,5-Dimethylhydrocumarilsäure*), $C_{11}H_{12}O_3$ (IV.). Derbe Kryställchen aus Bzn. F. 95°; sll. in A., Eg., Bzl. Liefert bei der Destillation mit

I. 

II. 

III. 

IV. 

1½ Tln. Natronkalk *2,5-Dimethylhydrocumaron*, $C_{10}H_{12}O$ (I.). Öl. Kp. 222°; l. in kons. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. (LIEBIGs Ann. **362**. 49—53. 9/7. [30/4.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Mascarelli und **U. Pestalozza**, *Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen und den entsprechenden Hexahydroverbindungen. (Gleichgewicht im System Phenol—Cyclohexanol.)* (Cf. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 567; C. **1908**. I. 252.) Es handelt sich in diesem System um einen Fall von Isodimorphie. Die Reinheit der Präparate geht aus folgenden Daten hervor: *Phenol*, F. 40,7°, Kp. 183°, *Cyclohexanol*, F. 20°, Kp. 161°. Die FF. der Gemische, im BECKMANNschen App. bestimmt, werden tabelliert und in Kurven veranschaulicht. Bis zu ca. 20% Cyclohexanol ist die Gefrierkurve n., dann tritt ein anderer Bodenkörper auf, die Kurve zeigt einen Knick und fällt nach einem sehr flachen Ansteigen mit wachsenden Cyclohexanolmengen bis zu Gefrierpunkten unter —30°, um bei ganz geringen Phenolmengen neben viel Cyclohexanol steil zum F. des reinen Cyclohexanols anzusteigen. Die Bestst. werden in Ggw. eines indifferenten dritten Körpers (Äthylurethan) wiederholt, der 10 und in einer zweiten Versuchsreihe 25% des ternären Gemisches ausmacht. Das flache Maximum wird durch den Zusatz etwas verschoben, ein Zeichen dafür, daß der neue Bodenkörper keine Verb. zwischen Phenol und Cyclohexanol ist. Es handelt sich vielmehr um eine feste Lsg. beider Körper. Der Bodenkörper wird isoliert, indem Benzil als dritter Körper gebraucht wird. Ist das Cyclohexanol Lösungsmittel, so scheint es sich in reinem Zustande abzuscheiden, da sich aus den Depressionen eine gute molekulare Gefrierpunkterniedrigung (470) berechnet. Die beiden Körper sind also dimorph, aber nur je eine einzige der beiden Formen kann mit einer anderen feste Lsgg. bilden. Aus dem Diagramm lassen sich die FF. der beiden instabilen Modifikationen entnehmen, derjenige der instabilen Phenolmodifikation ist ca. +10—20°, derjenige der isomorphen Form des Cyclohexanols liegt sehr tief. Schon aus TAMMANNs Unterss. über das Verhalten des Phenols unter Druck läßt sich die Existenz einer instabilen Form des Phenols entnehmen. Der Umwandlungspunkt der beiden Phenolformen muß bei ca. —20 bis 30° liegen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 601 bis 609. 3/5*. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Raymond F. Bacon, *Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. I. Limonenmonochlorhydrat* reagiert in reinstem Zustande (zweimal im Vakuum destilliert) bei Ggw. von reinem, absol. Ä. mit Magnesium unter B. von *Hydrolimonen-Magne-*

Digitized by Google

siumchlorid, das in absol. Ä. l. ist; die Vereinigung vollzieht sich in normaler Weise, wenn man sie durch Zugabe einiger Tropfen Äthylbromid oder Methyljodid und Jod einleitet und sie in Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen läßt, nach dem Typus der von GRIGNARD entdeckten Rk. Wird dies Additionsprod. durch W. zersetzt, wobei Wärme sich entwickelt, so erhält man neben etwas Diterpen ein eigentümlich äth. riechendes *Dihydroterpen*, $C_{10}H_{18}$, Kp. 174—176°, $D.^{20}_4$ 0,8257 bis 0,8258, n_D^{20} = 1,4580—1,4585, α_D^{20} = +78,2 bis +90,3°, das wahrscheinlich mit dem Δ^1-p-Menthen identisch ist, das SEMMLER bei der Reduktion von Limonenmonochlorhydrat mittels Natrium und A. bei +10° erhielt. Dieses Dihydroterpen nimmt in CS_2-Lsg. ein Mol. HCl auf und geht in das *Chlorid* $C_{10}H_{19}Cl$, Kp.$_{20}$ 110 bis 115°, $D.^{20}_4$ 0,931, n_D^{20} = 1,4624, α_D^{20} = +6,8°, über; unterwirft man dies noch einmal der GRIGNARDschen Rk. und zersetzt die gebildete Mg-Verb. mit W., so entsteht ein gesättigter *KW-stoff* $C_{10}H_{20}$, Kp. 171—174°, $D.^{20}_4$ 0,8052, n_D^{20} = 1,4459, der, weil er geringes optisches Drehungsvermögen besaß, noch nicht in ganz reinem Zustande vorgelegen hat. Man hat also in der GRIGNARDschen Rk. ein Mittel an der Hand, um von Terpenen und ihren Abkömmlingen aus zu di- und tetrahydrierten Verbb. zu gelangen, und damit auch einen einfachen und gangbaren Weg zur Darst. von Tetra- und Hexahydrobenzolderivaten.

Quantitativ durchgeführte Verss. haben bewiesen, daß Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid so einwirkt, wie wenn er eine Hydroxylgruppe enthielte; als Reaktionsprod. entsteht auch in diesem Falle hauptsächlich der schon erwähnte KW-stoff $C_{10}H_{18}$ neben regeneriertem Benzaldehyd und etwas Benzoesäure. Verdünnt man das bei der Einw. von Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid erhaltene Reaktionsprod. mit absol. Ä., so bleibt eine die gesamte Menge des Magnesiums enthaltende gelbliche, feste Verb. zurück, während in die äth. Lsg. der KW-stoff $C_{10}H_{18}$ übergeht; filtriert man die feste Verb. in Wasserstoffatmosphäre ab und wäscht sie sorgfältig mit absol. Ä. aus, so liefert sie bei der Analyse Zahlen, die der Zus. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ entsprechen. Die Einw. von Benzaldehyd auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid dürfte also höchstwahrscheinlich durch die Gleichung wiederzugeben sein: $C_{10}H_{17}MgCl + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl + C_{10}H_{18}$. Wenn frisch bereitet, ist die Verb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ sehr unbeständig an der Luft, indem sie sich unter Wärmeentw. und Rotfärbung oxydiert, dagegen ist sie beim Aufbewahren unter absol. Ä., namentlich in dicker Schicht, haltbar; in ihrem Verhalten gleicht sie sehr der Natriumverb. des Acetons. Wird die Verb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot MgCl$ durch W. oder besser noch verd. SS. zerlegt, so gewinnt man quantitativ Benzaldehyd zurück; erhitzt man jedoch dabei längere Zeit, so entstehen auch andere Prodd. wie Benzoin.

Ebenso wie Benzaldehyd wirkt auch Aceton auf Hydrolimonen-Magnesiumchlorid ein; dagegen reagiert Benzaldehyd mit Benzyl-Magnesiumchlorid nicht in analoger Weise wie mit der Magnesiumverb. des Limonenmonochlorhydrats, vielmehr bildet sich dabei in großen Mengen *Phenylbenzylcarbinol*, das wesentlich höher schmilzt, als in der älteren Literatur angegeben ist, nämlich bei 67—68°.

Vf. beabsichtigt, die Unters. über die Anwendbarkeit der GRIGNARDschen Rk. bei Terpenen fortzusetzen. (The Philippine Journal of Science **3**. 49—64. April. Chemical Division, Bureau of Science, Manila, P. I.) HELLE.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Eliminierung von Methoxygruppen durch Wasserstoff bei p-ständigen Allyl-, bezw. Propenylgruppen)*. Wird *Isoelemicin* mit Natrium und A. reduziert, so entsteht eine Verb. $C_{11}H_{16}O_2$ (Kp.$_{12}$ 125,5°; $D.^{20}$ 0,998; n_D = 1,51248; Mol.-Refr. 54,11, berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$ $\overline{=}_s$ 52,82), die von $KMnO_4$ zu *3,5-Dimethoxybenzoesäure* oxydiert wird, mithin das *3,5-Dimethoxy-1-n-propylbenzol*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, sein muß.

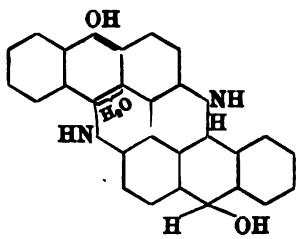
Digitized by Google

— Die gleiche Verb. wird analog auch aus *Elemicin* gewonnen, wobei sich dieses unter dem Einfluß der sd. Na-Alkoholatlsg. zunächst in Isoelemicin verwandeln dürfte. — Durch Na + A. wird also die Propenylgruppe zu Propyl reduziert u. gleichzeitig das p-ständige Methoxyl gegen H ausgetauscht; die Propenylgruppe wirkt hier mithin wie die Ketogruppe in dem von KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1327; C. **1908**. I. 1978) untersuchten Fall, während bei der Trimethylgallussäure (Vf., S. 63. 169) neben der p-ständigen auch eine in m-Stellung vorhandene OCH_3-Gruppe mittels Na + A. abspaltbar ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2556 bis 2557. 25/7. [Ende Juni.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

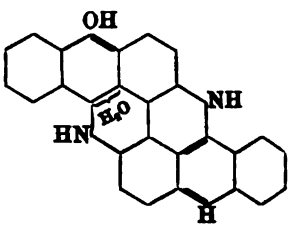
E. J. Parry, *Rosenöl*. *Rosenöl* unterliegt zurzeit einer so häufigen Verfälschung, wie sie seit Jahren nicht zu beobachten war. Für fünf Proben reinen Rosenöles fand Vf. Werte, die mit vor kurzem von SCHIMMEL & Co. mitgeteilten, namentlich was D. und Brechungsindex angeht, nicht übereinstimmen, nämlich $D.^{20}$ 0,854—0,856, α_D = —2° 30′ bis —3°, n_D^{25} = 1,4622—1,4635, F. 22—23°. Eine Anzahl garantiert reiner diesjähriger Destillate erwies sich jedoch als grob verfälscht, und zwar stets in gleicher Weise; dabei waren die physikalischen Eigenschaften dieser Proben meist praktisch identisch mit denen reinen Rosenöles, nur bei einigen von ihnen waren D. und Brechungsindex etwas niedriger als gewöhnlich. In allen Fällen konnte Vf. durch Ausschütteln mit W. einen Zusatz von A. nachweisen; er zweifelt nicht daran, daß eine Mischung von wenig absol. A. mit Geraniol in großen Mengen zur Verfälschung verwendet wird. (The Chemist and Druggist **73**. 244. 8/8.) HELLE.

R. Scholl und **W. Neovius**, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren*. XI. *Über die Reduktionsprodukte des Flavanthrens*. (Forts. von S. 600.) Durch energische Reduktion des Flavanthrens mit Zinkstaub und NaOH erhält man über Dihydro- und α-Tetrahydroflavanthrenhydrat noch die *Hydrate des α-Hexahydroflavanthrens* u. *Flavanthrinols* (I. u. II.). In alkal. Lsg. sind diese Verbb., analog

I.



II.



den l. c. beschriebenen, in der Enolform vorhanden; aus dem Farbenwechsel bei der Salzbildung, für Flavanthrinol und sein Hydrat insbesodere auch aus dem Umstand, daß Salzbildung nur mittels alkoholischen Alkalis erfolgt, ergibt sich für die freien Verbb. die Ketoform. — α-Hexahydroflavanthrenhydrat gibt mit Zinkstaub und NaOH im H-Strom bei Wasserbadtemperatur Flavanthrinolhydrat; daneben entsteht eine Mischung von Flavanthrinhydrat mit Flavanthrin, und zwar wegen der Unlöslichkeit des Flavanthrinolhydrats in wss. Alkalien nicht über die Vorstufe des letzteren, sondern direkt aus I. — Die Reduktion des Flavanthrens durch Zinkstaub und NaOH verläuft also in folgenden Phasen:

Flavanthren → Dihydroflavanthrenhydrat → α-Tetrahydroflavanthrenhydrat → α-Hexahydroflavanthrenhydrat ⟨ Flavanthrinolhydrat / Flavanthrinhydrat.

Digitized by Google

β-Tetra- und *β*-Hexahydroflavanthrenhydrat konnten bei der alkal. Zinkstaubreduktion des Farbstoffs nicht nachgewiesen werden.

Experimentelles. Man erhitzt 10 g Flavanthren im H-Strom mit 400 ccm 2 n-NaOH, 200 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub unter Schütteln ¾ Stdn., wobei die Fl. erst blau, dann grün, olivgrün, braun, schließlich unter Abscheidung eines braunen Nd. rot wird. Nach dem Absitzen filtriert man h. in verd. Essigsäure, in der sofort ein blauer Nd. von *α*-Hexahydroflavanthrenhydrat entsteht. Der wiederholt mit sd. wss. NaOH extrahierte, zinkhaltige Rückstand gibt mit h., methylalkoh. KOH die K-Verb. des Flavanthrinolhydrats. — *α-Hexahydroflavanthrenhydrat*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$ = L, ist ein schwarzblaues Pulver von blauviolettem Stich; wl. in A. blaustichig rot, bei starker Verdünnung violett, mit zinnoberroter Fluorescenz; etwas leichter in Eg. mit ebensolcher Farbe und braunroter Fluorescenz, in Nitrobenzol ohne Fluorescenz; swl. in sd. Xylol mit orangeroter Farbe und fleischfarbener Fluorescenz; sll. in k., alkoh. u. wss. KOH, rein fuchsinrot, in ersterem mit starker, gelbroter, in letzterem ohne Fluorescenz. Die blaue, blutrot fluorescierende Lsg. in konz. H_2SO_4 wird bei 180—200° olivgrün und braunrot fluorescierend, stark verd. gelb. Konz. HNO_3 l. orangerot, konz. HCl gibt ein grünes, mit W. sofort dissoziierendes Salz. Färbt Baumwolle in alkal. Lsg. fuchsinrot. Die freie Verb. ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; beim Erhitzen an der Luft entsteht Flavanthren. Die alkal. Lsg. oxydiert sich an der Luft langsam, mit Ferricyankalium rasch zu Flavanthren. Bei 160° im CO_2-Strom entsteht *α-Hexahydroflavanthren*, $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

Flavanthrinolhydrat, $C_{28}H_{19}ON_2 \cdot H_2O$, bildet schwarzblaue, metallisch glänzende Brocken von schwarzblauem Strich; luftbeständig; verliert bei 160° 1 Mol. H_2O unter B. von *Flavanthrinol*, $C_{28}H_{18}ON_2$. Das Hydrat ist weniger l. als I.; swl. u. nur in der Hitze, in A. carmoisinrot mit fleischroter Fluorescenz, in Xylol orangerot, in Eg. malvenfarben, in beiden mit olivgrüner Fluorescenz, in sd. Nitrobenzol weinrot ohne Fluorescenz; unl. in sd. wss. NaOH, l. in k., ll. in h., alkoh. KOH mit carmoisinroter Farbe und blutroter Fluorescenz; beim Erkalten scheidet sich das K-Salz ab. Grün l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Fluorescenz, orangerot in konz. HNO_3 mit brauner Fluorescenz. Konz. HCl gibt ein grünes, mit W. sofort dissoziierendes Salz. Ist in wss. alkal. Suspension oder alkoh.-alkal. Lsg. luftbeständig; die alkoh.-alkal. Lsg. gibt mit Ferricyankalium Flavanthren. Auch beim Erhitzen der freien Verb. an der Luft entsteht Flavanthren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2534—40. 25/7. [26/6.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

L. Rosenthaler, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin.* Nach K. FEIST (Arch. der Pharm. **246**. 206; C. **1908**. I. 1841) entsteht bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin primär d-Benzaldehydcyanhydrin. Nach Ansicht des Vf. ist aber die von FEIST versuchte Beweisführung unzulänglich, weil sich aus primär abgespaltenem Benzaldehyd u. HCN, wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, unter dem Einfluß von Emulsin sekundär *d-Benzaldehydcyanhydrin* bilden kann. (Arch. der Pharm. **246**. 365—66. 24/7. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und **G. Cusmano**, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Santonin.* (Gaz. chim. ital. **38**. II. 52—69. — C. **1908**. I. 956. 1460.) ROTH-Cöthen.

Hans Euler und **Ebba Nordenson**, *Zur Kenntnis des Möhrencarotens und seiner Begleitsubstanzen.* (Vgl. R. WILLSTÄTTER u. W. MIEG, LIEBIGS Ann. **355**. 1; C. **1907**. II. 1079.) Zur Darst. des *Carotens* aus Möhren empfehlen die Vff. folgendes Verf., das im Original zum Teil ausführlicher beschrieben ist: Kochen der Möhren

Digitized by Google

in W., zerreiben, stark abpressen, unter Luftabschluß trocknen; extrahieren mit CS_2 u. darauf event. mit A. Abdestillieren, in möglichst wenig PAe. lösen u. mit A. die Phosphatide fällen. Aus der Lsg. wird das Caroten durch Absorption mit geeigneten Salzen abgeschieden und nach ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 1119) gereinigt, wobei die Verseifung überflüssig wird. Man kann hierbei zuerst eine Mischung von Caroten u. Xanthophyll erhalten, aus welcher die beiden Stoffe am besten nach WILLSTÄTTER und MIEG mit PAe. getrennt werden. — *Xanthophyll* begleitet also das Caroten auch in nicht grünen Pflanzenteilen; man darf daher wohl vermuten, daß in der Pflanze Xanthophyll normal aus Caroten hervorgeht. — Entgegen den Angaben ARNAUDs war bei den Verss. der Vff. bei direktem Auspressen nur der kleinere Teil des Carotens in den Preßsaft gegangen, was vielleicht auf dem verschiedenen Reifezustand der Möhren beruht. Die rotgelbe äth. Lsg. färbte sich stets grün, wenn nach Zusatz von absol. A. trockene HCl eingeleitet wird; auf Zusatz von W. werden diese Lsgg. wieder gelbrot.

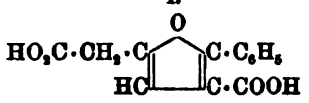
Die Vff. isolierten ein von *Hydrocaroten* (F. 136,5°, die Analysen stimmten besser auf die Formel $C_{36}H_{42}O$ als auf die Formel $C_{36}H_{44}O$ von ARNAUD) verschiedenes Phytosterin, welches sie *Daucosterin* nennen; Zus. $C_{36}H_{48}O_4$; feine Nadelaggregate (aus viel h. A.), F. 283°; wl. in h. A., kaum l. oder unl. in Eg., Ä., Bzl. und PAe., sowie in verd. Alkalien; zeigt wie Hydrocaroten die SALKOWSKI-HESSEsche Rk. sehr schön; verhält sich bei Anwendung von Rosolsäure als Indicator neutral. — Im Phosphatidmaterial bestimmten die Vff. unter Anwendung der Alkoholfällung zur Trennung der Phosphatide von Lecithin das Verhältnis N : P = 1 : 0,6; wahrscheinlich besteht der Hauptteil des mit A. ausgefällten, P-haltigen Öles aus Phosphatiden. — Caroten gibt mit Eg. und Chromsäure bei 30—40° ein fettiges, farbloses Öl von nicht sauren Eigenschaften der Zus. $C_{40}H_{56}O_3$ (?), das bei etwa —10° nicht erstarrt und weit O-reicher ist als Phytosterin; es hat noch etwa das gleiche Verhältnis C : H wie Caroten und gibt die SALKOWSKI-HESSEsche Cholesterinrk. nicht. Die Behauptung, daß Phytosterine und Carotene chemisch nahe verwandte Stoffe sind, ist danach bis jetzt unbewiesen. Wahrscheinlich ist das Caroten am Atmungsprozeß der Pflanze beteiligt, man braucht ihm keine assimilatorische Funktion beizulegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 223—35. 8/7. [29/5.] Lab. f. allg. u. org. Chemie d. Hochschule Stockholm.) BLOCH.

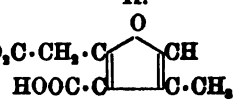
L. Marchlewski, *Zur Chemie des Blutfarbstoffs. IX. vorläufige Mitteilung.* Nach KÜSTER (S. 36) wäre das *Hämopyrrol* ein Gemisch von zwei Substanzen, aus einem echten Pyrrolhomolog und einem aus jenem entstehenden Pyrrolin. Die Verhältnisse liegen wohl komplizierter, da nach Arbeiten des Vfs. [mit RETINGER] (S. 419) fünf verschiedene Azofarbstoffe aus dem Rohhämopyrrol gewinnbar sind. Dies macht es wahrscheinlich, daß Hämopyrrol nicht immer, wenn überhaupt, aus einem und demselben Hämopyrrolhomolog besteht. — Heute steht es fest, daß der Hauptbestandteil des Rohhämopyrrols einen Disazo- oder Azodisoaminofarbstoff liefern kann und die Zus. $C_8H_{13}N$ besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 316—20. 28/7. [1/6.] Krakau.) ROSA.

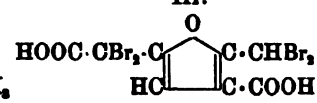
Hyp. Trefiliew, *Zur Frage der Stellung des Broms in Methronsäurederivaten.* Da bei der Einw. von Brom auf die Methylmethronsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4388; C. **1908**. I. 46) das Halogen die CH_3-Gruppen in der Stellung der 3,4-Dimethylfurandicarbonsäure nicht angreift, während aus der *Phenythronsäure* (I.) ein Dibrom- und der *2,4-Dimethylfuran-2¹,3-dicarbonsäure* (II.) ein Tribromprodukt entsteht, schließt Vf., daß der *Tetrabrommethronsäure* Formel III. zukommen dürfte. — Das bei der Einw. von Bromdampf auf die bei 111—112° schm. *Phenythronäthylestersäure* sich bildende *Dibromderivat* $C_{15}H_{18}O_5Br_2$ und die auf gleichem Wege aus

Digitized by Google

der bei 196° schm. *2,4-Dimethylfuran-2¹,3-dicarbonsäure* dargestellte *Tribromverb.* $C_8H_5O_5Br_3$ schied sich aus Essigsäure in Krystallen ab, die sich beim Erhitzen

I. 

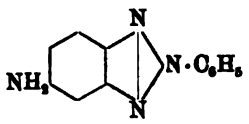
II. 

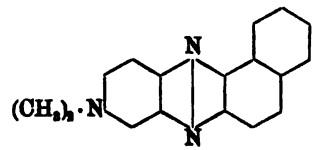
III. 

zers., ohne zu schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2543—44. 25/7. [9/6.] Charkow. Lab. von Prof. J. Ossipow.) STELZNER.

Hyp. Trefiliew, *Zur Frage über die Struktur der Methronsäure.* Die bei der *Kondensation des Acetessigesters mit bernsteinsaurem Natrium* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1859; C. **1906**. II. 109) auftretenden Fraktionen vom Kp. 275—310° enthalten, wie die Verseifung zu *Methronsäure* erkennen ließ, den in reiner Form bei 305° sd. *Diäthylester* dieser S. — Durch Erhitzen mit wss. Ammoniak auf 320° geht die Methronsäure in das bei 165° sd. *2,5-Dimethylpyrrol* über. — Als die *2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure* längere Zeit der Einw. von Bromdämpfen überlassen wurde, verwandelte sie sich in ein aus Essigsäure krystallisierendes *Tetrabromderivat* $C_7H_4O_3Br_4$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2545—46. 25/7. [9/6.] Charkow. Lab. von Prof. J. Ossipow.) STELZNER.

H. Ley und **K. von Engelhardt**, *Über die Änderung der Fluorescenzfarbe mit dem Lösungsmittel.* Verschiedene Aminoverbb. ändern mit dem Lösungsmittel ihre Fluorescenzfarbe; auch eine Änderung der Lichtabsorption ist damit verbunden. Diese Verhältnisse haben Vff. für *Aminophenylphentriazol* (I.) (Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 900) und für *Dimethylnaphtheurhodin* (II.) näher untersucht

I. 

II. 

und die Absorptionskurve auch in das Ultraviolett hinein verfolgt; die Ausführung der Verss. geschah wie früher (vgl. S. 50). Die Ergebnisse sind durch Tabellen, sowie durch Schwingungskurven anschaulich gemacht. — Aminophenylphentriazol zeigt ein Absorptionsspektrum, das von dem der meisten fluorescierenden Stoffe wesentlich abweicht. Während letztere durch scharfe und tiefe Absorptionsbanden ausgezeichnet sind, besitzt das Triazolderivat in dickeren Schichten nur kontinuierliche Absorption in Blau, resp. Violett, an die sich in dünneren Schichten, bezw. in verdünnterer Lsg. zwei äußerst flache Bänder anschließen, die in Ä. relativ am deutlichsten hervortreten. In der Reihe der stark durchlässigen Lösungsmittel, Methylalkohol, (A.), Ä., Chlf., ist die Grenze der Absorption nach dem Ultraviolett verschoben; in der Lage der Banden ist wesentliche Verschiebung nicht eingetreten. Eine $^1/_{10\,000}$-n. Lsg. in A. ist gelblich u. besitzt blaugrüne Fluorescenz, während die farblosen Lsgg. in Ä. und Chlf. blau, bezw. blauviolett fluorescieren.

Die Lsgg. des Aminophenylphentriazols in CS_2 zeigen keine Fluorescenz; nach den Absorptionsverhältnissen müßte diese der in Ä. auftretenden entsprechen; ihr Ausbleiben ist vielleicht durch eine Addition zu erklären:

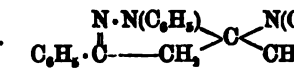
$$CS_2 + NH_2R = S:C\cdot NHR\cdot SH.$$

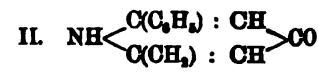
Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Azol in CS_2 sich längere Zeit

Digitized by Google

ohne sichtbare Zers. hält u. unverändert wiederzugewinnen ist, während die fluorescierenden Lgg., besonders die in Chlf., schon nach ca. 1 Stde. am Licht unter Abscheidung eines dunkelfarbigen Prod. zers. werden. — Ggw. von SS. schwächt die Fluorescenz; jedoch bedarf es eines beträchtlichen Überschusses HCl, um sie völlig zum Verschwinden zu bringen. — Auch der Charakter der Absorptionskurve ändert sich in saurer Lg.; die Absorption wird weiter ins Ultraviolett verschoben, u. es tritt ausgesprochen selektive Absorption mit einem einzigen tiefen Bande auf, das vielleicht der Kombination $C_6H_4<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ angehört. — Die in A., Ä., Chlf. u. Essigester untersuchte Eurhodinbase unterscheidet sich von dem Azol durch ein sehr intensives, in Grün bis Violett liegendes Band, an das sich im Ultraviolett ein zweites, sehr flaches anzuschließen scheint; die Absorptionskurven zeigen wenig Unterschied. A. löst orange mit gelber, Chlf. rotgelb mit gelbgrüner, Essigester rötlichgelb mit gelbgrüner und Ä. gelb mit grüner Fluorescenz. Das Fluorescenzspektrum besteht aus einem breiten Band, das sich von Gelb, bezw. Gelbgrün bis ins Orange erstreckt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2509—16. 25/7. [18/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Siegfried Ruhemann, *Bildung von 4-Pyronverbindungen aus Acetylencarbonsäuren.* Teil II. Das in Teil I (Journ. Chem. Soc. London **93**. 431; C. **1908**. I. 1703) beschriebene *2-Phenyl-6-methyl-4-pyron* läßt sich wie das von FEIST studierte Dimethylpyron (LIEBIGs Ann. **257**. 253) durch Baryt zum Bariumsalz des *Benzoylacetylacetons* aufspalten, während das Diphenylpyron diese Rk. nicht zeigt. Das Triketon reagiert mit Phenylhydrazin unter B. der Verb. $C_{24}H_{22}N_4$ (I.); Ammoniak verwandelt es in 2-Phenyl-6-methyl-4-pyridon (II.). — Bei Zusatz einer gesättigten

I. 

II. 

wss. Lg. von $Ba(OH)_2$ zur sd. wss. Lg. von Phenylmethylpyron scheidet sich ein gelbes Ba-Salz ab, aus dem verd. HCl farbloses *Benzoylacetylaceton*, $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COCH_3$, bräunliche Nadeln aus PAe., F. 106—107°, wl. in CS_2, Ä., k. A., ll. in sd. A., Chlf., frei macht; die Lg. in verd. KOH ist gelb, unl. in wss. Na_2CO_3. — *Verb.* $C_{24}H_{22}N_4$ (I.) entsteht als erstarrendes Öl auf Zusatz von W. zur Mischung der alkoh. Lg. von 1 g Triketon u. 1,2 g Phenylhydrazin, farblose Prismen aus A., F. 174—175°. — *2-Phenyl-6-methyl-4-pyridon*, $C_{12}H_{11}ON$, erhält man beim Eindampfen der Lg. des Triketons in h., kons. NH_3 in farblosen Nadeln, F. 177—178°, die aus der w. Lg. abfiltriert werden müssen, da diese beim Erkalten eine Gallerte bildet. Chlorhydrat, $C_{12}H_{11}ON\cdot HCl$, farblose Nadeln aus der Lg. des Pyridons in k., kons. HCl, F. 242° (nach dem Erweichen bei 225°), ll. in sd. W. Chloroplatinat, $(C_{12}H_{11}ON)_2\cdot H_2PtCl_6$, mkr., orange Nadeln. Pikrat, $C_{12}H_{11}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus W., F. 194—195°. Chromat, $(C_{12}H_{11}ON)_2\cdot H_2Cr_2O_7$, orange Nadeln aus W., die bei ca. 155° schwarz werden, wl. in k., ll. in h. W. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 177—78. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1281—85. Juli. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College.) FRANZ.

L. J. Simon, *Über den Mechanismus der Synthese der Stickstoffringe. Einwirkung des Brenztraubensäureäthylesters auf p-Toluidin.* (Forts. von S. 524.) Die Einw. des Brenztraubensäureesters auf p-Toluidin verläuft im Sinne der Gleichung: $2CH_3\cdot CO\cdot COOC_2H_5 + 2C_7H_7NH_2 = C_{22}H_{24}O_2N_2 + C_2H_5OH + 2H_2O$. Die bei dieser Rk. entstehende *Verb.* $C_{22}H_{24}O_2N_2$ (I.) ist bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1063; **135**. 630; C. **1902**. I. 1320; II. 1359) beschrieben worden. Gelb-

Digitized by Google

lichweißer, krystallinischer Körper, F. 193—194° ohne Zers., unl. in W., wl. in sd. A. und den übrigen organischen Lösungsmitteln, l. in kons. H_2SO_4 mit dunkelroter Farbe, unl. in wss. Alkalien, selbst in der Siedehitze. Durch kons. H_2SO_4 (und kons. HCl) wird aus der Verb. $C_{22}H_{24}O_3N_2$ 1 Mol. p-Toluidin abgespalten:

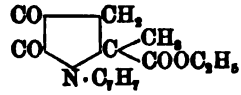
$$C_{22}H_{24}O_3N_2 + H_2O = C_{15}H_{15}O_4N + C_7H_7 \cdot NH_2.$$

Diese neue, beim Eintragen der roten schwefelsauren Lsg. in Eiswasser sich abscheidende *Verb.* $C_{15}H_{15}O_4N$ (II.) bildet weiße Krystalle, F. 152°, in A. etwas leichter l., als die vorhergehende Verb., unterscheidet sich von dieser durch ihre Enol- und Ketoneigenschaften, l. in k. wss. Alkalien, färbt alkoh. $FeCl_3$-Lsg. rot. In Ggw. von NH_3 geht die Verb. $C_{15}H_{15}O_4N$ an der Luft in eine dunkelrote Fl. über, aus der man einen fast schwarzen Farbstoff gewinnen kann, der in Ggw. von wss. NH_3 wieder eine kolloidale Form annimmt.

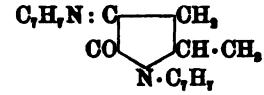
Die Verb. $C_{22}H_{24}O_3N_2$ wird durch alkoh. Kalilauge unter Verlust einer CO_2-Gruppe verseift: $C_{22}H_{24}O_3N_2 + 2KOH = C_{19}H_{20}ON_2 + K_2CO_3 + C_2H_5OH$. Die neue *Verb.* $C_{19}H_{20}ON_2$ (III.) schm. bei 190° und löst sich ohne Zers. in kons. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. — Die gleichen Rkk. lassen sich auch mit Anilin u. Brenztraubensäureäthylester ausführen; der der Verb. I. entsprechende Körper entsteht auch aus Diphenylharnstoff unter dem Einfluß der Hitze.

I.

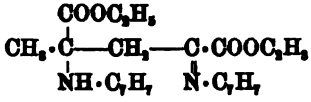
II.



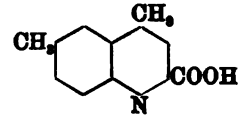
III.



IV.



V.

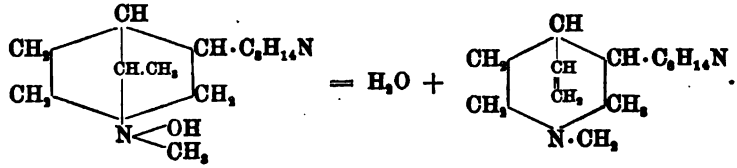


Neben der Verb. I. entsteht bei der eingangs erwähnten Rk. noch eine zweite, in den organischen Lösungsmitteln leichter l. *Verb.* vom F. 142°, welche ein Polymerisationsprod. des Toluylbrenztraubensäureesters von der Zus. $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (IV.) sein dürfte. Die naheliegende Frage, ob diese Verb. ein Zwischenprod. zwischen dem Ausgangsmaterial und der Verb. I. ist, ließ sich noch nicht entscheiden. Die längere Einw. der kons. SS. führte nicht zur Verb. II., wss. Kalilauge ist ohne Wrkg. auf den Körper, alkoh. Kalilauge verwandelt ihn in eine mit der 2,6-Dimethylchinolincarbonsäure isomere S., die sich wie letztere bei 265° zers., aber andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt und die *4,6-Dimethylchinolincarbonsäure* (V.) vorstellen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 125—27. [13/7.*].) DÜSTERB.

Amand Valeur, *Über das Spartein. Übergang des Isosparteins in das α-Methylspartein.* Nach MOUREU und VALEUR (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1184; C. **1908**. I. 472) lagert sich das α-Methylsparteinsulfat beim Erhitzen mit n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade in das *Sulfomethylat des Isosparteins* um. Diese Hypothese hat Vf. experimentell durch Isolierung dieses Sulfomethylats bestätigt. Dampft man nämlich die durch Erhitzen isomerisierte schwefelsaure Lsg. des α-Methylsparteins im Vakuum ein, so erhält man voluminöse Krystalle von der Zus. $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)(SO_4H) + 9H_2O$, die in 10%ig. wss. Lsg. das $[\alpha]_D = -13°65$ zeigen. Dieses neutral reagierende Sulfomethylat des Isosparteins setzt sich mit $BaCl_2$, $BaBr_2$ u. BaJ_2 zum Chlorhydrat des Isosparteinchlormethylats, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Cl)(HCl)$, bezw. zum Bromhydrat des Isosparteinbrommethylats, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Br)(HBr)$, bezw. zum Jodhydrat des Isosparteinjodmethylats, $C_{15}H_{22}N_2(CH_3J)(HJ) + H_2O$, um. Das

Digitized by Google

Isosparteinsulfomethylat besitzt daher die Konstitution: $CH_3 \cdot NC_{15}H_{26}NH \cdot SO_4$. Dieses Sulfomethylat wird durch NaOH, KOH oder $Ba(OH)_2$ in Metallsulfat und *Methylisosparteiniumhydrat*, $NC_{15}H_{26}N(CH_3)(OH)$, zers. Die mit Hilfe von $Ba(OH)_2$ gewonnene wss. Lsg. des Methylsparteiniumhydrats scheidet auf Zusatz von KJ Isosparteinjodmethylat ab und liefert beim Erhitzen im Vakuum unterhalb 100° glatt *α-Methylspartein*. Der Übergang des Isosparteins in α-Methylspartein vollzieht sich also unter Sprengung des Pyrrolidinringes des Isosparteins:



Die Analogie zwischen dem Spartein und dem N-Methylpiperidin ist nunmehr eine vollständige. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 127—29. [13/7.*].) DÜSTERB.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Einwirkung von Salpetersäure auf 2,6-Dioxyprimidine. Oxynitrohydrothymin.* 30. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. **38**. 659; C. **1908**. I. 391.) Vf. beschreibt das Verhalten von 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und synthetischem Thymin gegen rauchende HNO_3. Das von STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. **32**. 241; C. **1901**. I. 443) beschriebene Nitrothymin, $C_4H_4O_2N_4$, konnte Vf. nicht erhalten. Die Versuchsergebnisse des Vfs. deuten darauf hin, daß STEUDELs Nitrothymin ein sek. Zersetzungsprod. und kein einfaches Thyminderivat darstellt.

Uracil, 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und Thymin reagieren mit HNO_3, D. 1,41, unterhalb 100° nicht. Dagegen löst sich Uracil in rauch. HNO_3 (D. 1,5) bei gewöhnlicher Temp. unter B. von *5-Nitrouracil*, $C_4H_3O_2N_2 \cdot (NO_2)$. 5-Bromuracil, 5-Chloruracil und Thymin geben unter den gleichen Bedingungen Derivate, welche die empirischen Formeln $C_4H_3O_2N_2(Br)HNO_3$, $C_4H_3O_2N_2(Cl)HNO_3$ u. $C_4H_3O_2N_2(CH_3) \cdot HNO_3$ besitzen. Thymin gibt das gleiche Derivat, wenn es nach den Angaben STEUDELs mit konz. HNO_3 behandelt wird. Die aus 5-Bromuracil und HNO_3 dargestellte Verb. ist identisch mit dem von BEHREND (LIEBIGs Ann. **240**. 11) durch Einw. von Bromwasser auf Nitrouracil dargestellten *Bromnitrooxyhydrouracil* (I., R = Br). Da die entsprechenden Derivate des 5-Chloruracils und des Thymins bei denselben Versuchsbedingungen entstehen, so ist anzunehmen, daß sie auch entsprechend konstituiert sind und als Oxynitrohydropyrimidine, d. h. als *Chlornitrooxyhydrouracil* (I., R = Cl) u. *Oxynitrohydrothymin* (I., R = CH_3) anzusehen sind. Die Bildung dieser Hydropyrimidine setzt eine direkte Addition von HNO_3 an die doppelte Bindung in 4,5-Stellung des Pyrimidinringes voraus. Da dasselbe Bromnitrooxyhydrouracil aus 5-Nitro- und 5-Bromuracil erhalten wird, so müssen NO_2 und Br sich am gleichen C-Atom befinden. Die Bildung dieser Hydropyrimidine bestätigt die frühere Annahme von BEHREND (LIEBIGs Ann. **229**. 20), daß bei der Darst. von Oxyhydropyrimidinen aus gewissen Pyrimidinen durch Einw. von Chlor- u. Bromwasser eine Addition von HClO, bezw. HBrO an die doppelte Bindung stattfinden müsse. Dem entspricht, daß nach Verss. des Vfs. Chlorwasser auf 5-Bromuracil und Bromwasser auf 5-Chloruracil unter B. desselben *Chlorbromoxyhydrouracils* (II.) einwirken. Beim Digerieren mit A. geht dieses Hydropyrimidin in 5-Chloruracil (III.) über.

Oxynitrohydrothymin existiert in 2 Modifikationen. Die höher schmelzende (F. 230—235°) geht bei gewöhnlicher Temp. in die niedriger schm. (F. 183—185°)

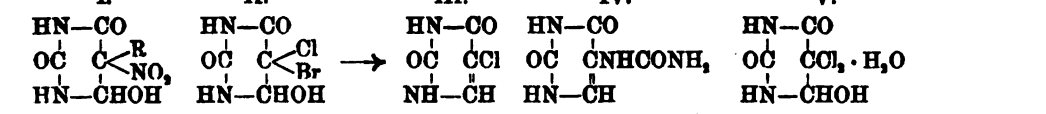
Digitized by Google

über. Letztere wird deshalb als α-, erstere als β-Modifikation bezeichnet. Beide Modifikationen unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Krystallhabitus.

Bei der Bildung von 5-Nitropyrimidinen durch Einwirkung von HNO_3 auf Pyrimidine entstehen wahrscheinlich immer Oxynitrohydropyrimidine als Zwischenprodd., die sehr unbeständig sind und unter Abspaltung von H_2O in die entsprechenden 5-Nitropyrimidine übergehen. Wenn aber, wie beim Thymin, das in 5-Stellung befindliche H-Atom substituiert ist, so kann nicht in normaler Weise W. abgespalten werden, und die intermediären Hydropyrimidine sind beständig.

Anormal verlaufende Rkk. bei der Nitrierung von Benzol- u. Naphthalinderivaten sind früher (vgl. ARMSTRONG u. ROSSITER, Proc. Cambridge Philos. Soc. **1891**. 87) gleichfalls durch die Annahme einer intermediären B. von Additionsprodd. erklärt worden, doch sind solche Additionsprodd. in der Benzol- u. Naphthalinreihe bisher nicht isoliert worden.

Experimentelles. *Oxynitrobromhydrouracil*, $C_4H_4O_5N_3Br$ (I., R = Br), entsteht, wenn man 3 g fein gepulvertes 5-Bromuracil in 19 ccm HNO_3 (D. 1,5) löst u. die Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 zur Trockne verdampft. Rechtwinklige Prismen, die sich, je nach Art des Erhitzens, bei 150—165° zersetzt, wl. in k. W. Wird beim Erwärmen mit W. über 40° unter B. von Brompikrin zers. Durch Reduktion mit Sn u. HCl und Einw. von KOCN auf das Reduktionsprod. wurde *Oxyxanthin*, $C_5H_6O_3N_4$ (IV.) (BEHREND, LIEBIGS Ann. **229**. 40), erhalten. Körniger Nd., wl. in h. W., unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln und in verd. H_2SO_4. — *Oxydichlorhydrouracil*, $C_4H_4O_3N_2Cl_2 \cdot H_2O$ (V.), entsteht beim Auflösen von Uracil in



starkem Chlorwasser oder durch Oxydation von Uracil mit $KClO_3$ und verd. HCl. Tafeln oder große, gut entwickelte Prismen (aus W.), F. 212—215° unter Aufbrausen. Beim Erwärmen der wss. Lsg. mit Barytwasser entsteht ein purpurfarbiger Nd. Bei 24-stdg. Kochen mit A. bleibt es unverändert, während das entsprechende Dibromderivat (WHEELER und JOHNSON, Journ. of Biol. Chem. **3**. 183; C. **1907**. II. 1087) unter gleichen Bedingungen in 5-Bromuracil übergeht. — *5-Chloruracil*, $C_4H_3O_2N_2Cl$ (III.), entsteht neben Oxydichlorhydrouracil bei der Einw. von Chlorwasser auf Uracil und kann aus dem Hydropyrimidin durch Reduktion mit Sn u. HCl erhalten werden. Prismen (aus h. W.), F. 300—305°, je nach Art des Erhitzens, unl. in A. u. k. W. In rauch. HNO_3 (D. 1,5) löst es sich unter B. von *Oxynitrochlorhydrouracil*, $C_4H_4O_5N_3Cl \cdot 1^1/_2H_2O$ (I., R = Cl). Harte, prismatische Krystalle (bei spontaner Verdunstung der Lsg.), die an der Luft verwittern und sich je nach Art des Erhitzens bei 150—160° zers., zers. sich auch beim Kochen mit W. — *Oxychlorbromhydrouracil*, $C_4H_4O_3N_2ClBr \cdot H_2O$ (II.). B. aus 5-Brom- bezw. 5-Chloruracil bei Einw. von überschüssigem Chlor- bezw. Bromwasser. Prismen (aus Bromwasser), die sich bei 195—200° unter Aufbrausen zers., sll. in W. Verlieren das Krystallwasser beim Stehen über H_2SO_4. Bei Einw. von Barytwasser auf die wss. Lsg. entsteht ein purpurfarbiger Nd. Beim Kochen mit A. geht es in 5-Chloruracil über. — Bei Einw. von Bromwasser auf 5-Joduracil wird Jod abgespalten, und es entsteht *Oxydibromhydrouracil* (WHEELER und JOHNSON, l. c.).

α-Oxynitrohydrothymin, $C_5H_7O_5N_3$ (I., R = CH_3). B. 1 g Thymin löst man in 4 ccm rauch. HNO_3 u. verdampft möglichst schnell zur Trockne. Ausbeute ca. 60%. Gut entwickelte, trikline Prismen (W. E. FORD a : b : c = 0,578 : 1 : 0,420, α = 107° 35′, β = 100° 25′, γ = 80° 59′) die oberhalb 130° verknistern u. bei 183—185°

Digitized by Google

unter starkem Aufbrausen schm.; sll. in A., l. in W., unl. in Bzl. Oberhalb 120° und beim Kochen mit W. zers. es sich langsam, durch absol. A. wird es nicht verändert, bei Einw. von Barytwasser auf die wss. Lsg. entsteht weder Färbung, noch Nd. Aus der alkoh. Lsg. wird bei Zusatz von NH_3 kein Thymin abgeschieden, ein Beweis, daß die Verb. kein HNO_3-Salz des Thymins sein kann. Thymin besitzt überhaupt keine Neigung, mit SS. Salze zu bilden. Es kann aus konz. HJ u. HBr krystallisiert werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Die wss. Lsg. des Oxynitrohydrothymins reagiert sauer. Eine Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Ferrosulfatlsg. die HNO_3-Rk. Bromwasser wirkt nicht ein. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam oder mit Sn und HCl entsteht Thymin.

β-Oxynitrohydrothymin, $C_5H_7O_5N_3$ (I. R = CH_3) wurde bei 2 (von 15) Verss. erhalten, als eine Lsg. von 1,6 g Thymin in 8 ccm k. rauchender HNO_3 über Nacht bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen wurde. Große, durchscheinende Krystallblöcke, die bei 183—185° kein Anzeichen des Schm. zeigen, sich aber bei 230 bis 235° zers. Beim Umkrystallisieren aus W. oder A. werden sie nicht in die α-Modifikation übergeführt. Nach 8-monatlichem Stehen im Exsiccator war die α-Modifikation unverändert geblieben, während die β-Modifikation in derselben Zeit quantitativ in die bei 183—185° schm. α-Modifikation übergegangen war. Bei der Reduktion mit Sn und HCl geht die β-Modifikation, wie die α-Modifikation, in Thymin über, das beim Auflösen in rauchender HNO_3 wieder α-Oxynitrohydrothymin gibt. (Amer. Chem. Journ. **40**. 19—36. Juli. [18/1.] New Haven. Conn., SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Edith G. Willcock, *Krystallinisches Eieralbumin.* Durch eine unbedeutende Modifikation der Sulfatprobe bei der Darst. des krystallisierten Eiereiweiß nach HOPKINS (Journ. of Physiol. **25**. 306) erhält Vf. ein krystallinisches Prod., dessen spezifisches Drehungsvermögen um ca. 1° größer ist. Um aus der essigsauren Lsg. das Albumin krystallinisch zu erhalten, kann man $MgSO_4$ in gleicher Weise wie $(NH_4)_2SO_4$ benutzen. Bei dem in schwach saurer oder alkal. Lsg. sich befindlichen Eiweiß scheint eine salzähnliche Bindung mit der S. oder dem Alkali zu existieren, wenigstens wandert der Proteinkomplex in saurer Lsg. zur Kathode, in alkal. zur Anode. (Journ. of Physiol. **37**. 27—36. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

W. Pauli, *Kolloidchemische Studien am Eiweiß.* (Cf. Naturw. Rundsch. **21**. 3 u. 17; C. **1906**. I. 376; Beitr. z. chem. Physiol u. Pathol. **10**. 54; C. **1907**. II. 876.) Die zum großen Teil gemeinsam mit **Hans Handovsky** ausgeführten Verss. bezwecken, die Kenntnisse von den Beziehungen der Eiweißkörper zu den Salzen weiter auszubauen unter möglichster Annäherung an die Verhältnisse im Organismus. Die Auffassung vieler Beobachtungen als Folgen von Oberflächenwrkgg. hat sich dabei überaus bewährt.

I. Die Neutralsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle in Konzentrationen bis $^5/_{100}$-n. erhöhen ausnahmslos den Koagulationspunkt von neutralem, amphoterem Eiweiß, wirken also im Sinne einer Hemmung der Hitzegerinnung. Diese Hemmung ist bei niederen Salzkonzentrationen relativ stärker als bei höheren. Die Versuchsergebnisse sind sehr gut durch die Adsorptionsformel darstellbar. Die Hemmung der Hitzekoagulation kann daher als eine Wrkg. von an der Oberfläche der Eiweißteilchen adsorbiertem Eiweiß aufgefaßt werden.

II. Da die innere Reibung einer Eiweißlsg. unter sonst gleichen Umständen bei gleicher Zahl und Größe der Kolloidteilchen von der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen abhängt, findet infolge der geringeren Reibung der Salzteilchen eine Abnahme der Eiweißviscosität statt. Stoffe (Rohr- u. Traubenzucker), die die Hitzekoagulation nicht hemmen, erniedrigen auch die Viscosität nicht.

Digitized by Google

Nach Verss. mit **Leo Brüll** wird die Alkoholfällung von amphoterem Eiweiß durch neutrale Elektrolyte und Nichtelektrolyte ebenso wie die Hitzegerinnung beeinflußt.

III. Bei höheren Salzkonzentrationen tritt zu der durch die Adsorption von Salz erniedrigten Eiweißviscosität die Reibung der zwischen den Eiweißpartikelchen befindlichen Salzteilchen hinzu. Von 0,1- bis 1-, resp. 2-n. wird der Zuwachs der Hemmung der Hitzegerinnung immer geringer. Die Koagulationshemmung bleibt dann bei den Alkalichloriden, -bromiden, -nitraten zwischen 2- und 5-n. ziemlich konstant, erreicht bei der Gruppe der stark eiweißfällenden Salze (Fluoride, Sulfate, Nitrate, Acetate) zwischen 1- u. 3-n. ein Maximum, nach welchem der Koagulationspunkt selbst unter den von reinem Eiweiß sinken kann, wächst bei Rhodaniden u. Jodiden oberhalb 1- oder 2-n. rasch bis zu einer vollständigen Hemmung bei 2- oder 3 n. Eine mit Alkalirhodanid versetzte, beim Kochen klar gebliebene Eiweißlsg. koaguliert stark beim Dialysieren; das Salz hat also nicht die chemische irreversible Veränderung des Eiweißes, sondern die Zusammenflockung der in der Hitze denaturierten Teilchen unterdrückt. Ferner steigt die Koagulationshemmung bei NH_4, Na, K, Mg oberhalb 1-n. langsam (Fällung reversibel durch Verdünnen), zeigt bei Li, Ca, Sr, Ba ein Maximum bei 1—0,5-n. (Fällung nicht reversibel) bei Li nur anfangs.)

IV. Versetzt man das amphotere Eiweiß mit S. oder Lauge, so nimmt es eine elektrische Ladung an, deren Zeichen an der Wanderungsrichtung im elektrischen Strome erkannt wird, ein Vorgang, der mit der Salzbildung, z. B. von NH_3 u. HCl in Parallele gestellt werden kann. Das Eiweiß erfährt dabei eine mächtige Steigerung der Viscosität. Bei Zusatz von S findet sich ein Maximum (bei $^2/_{100}$-n. S.), nach welchem die Viscosität schnell wieder abfällt. Nach Verss. von **Karl Schorr** tritt die Alkoholfällbarkeit des Eiweißes, die durch Zusatz von etwas S. oder Alkali verloren geht, bei einem Überschuß an S., bezw. Alkali wieder hervor.

V. Vf. knüpft an seine Beobachtungen noch einige Bemerkungen über deren physiologische Dignität. Interessenten müssen bezüglich derselben auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 2—13. Juli. [2/7.*] Wien. Biolog. Versuchsanstalt [physik.-chem. Abt.].) GROSCHUFF.

L. Hugounenq und **A. Morel**, *Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Nucleoproteide. Untersuchungen über die Bestandteile des Pepsins.* (Vgl. S. 332.) Das zur Hydrolyse benutzte Pepsin enthielt noch 25% W. u. 3,72% Asche, ferner 0,45% Tyrosin u. 0,8% eines Gemisches von Leucin u. Valin. Die zum Teil mit 50%ig. H_2SO_4, zum Teil mit 30%ig. HCl, zum Teil mit 25%ig. HF ausgeführte Hydrolyse ergab, auf 100 Tle. trockenes, aschefreies Pepsin berechnet, 1,7% *Tyrosin*, 3,2% *Alanin*, 7,5% *Valin*, 11,4% *Leucin*, 2,2% *Phenylalanin*, 0,4% *Pseudohistidin*, 6,5% *Lysin*, 0,5% *Pseudolysine*, 2,0% *Arginin*, 0,5% *Adenin*, weniger als 0,01% *Xanthin*, 0,2% *Guanin*, 1,4% *Glucosamin*. Glykokoll, Asparaäsäure, Glutaminsäure, Serin, Prolin, Cystin, Diaminododecanonsäure wurden unter den Spaltungsprodd. nicht aufgefunden. Histidin fehlte ebenfalls, dagegen ließ sich aus der Gruppe der durch Silber fällbaren Diamine ein Pseudohistidin, $C_4H_9O_2N_3$, isolieren. In der Mutterlauge des Lysinpikrats fanden sich 2 in voluminösen Prismen krystallisierende Pikrate, von denen das eine vom F. 216° sich von einem Körper $C_{11}H_{21}O_5N_3$ ableitete, in dem anscheinend ein Dipeptid aus Lysin und Glutaminsäure, $C_6H_{12}NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_8NO_2$, vorliegt. Pyrimidinkörper fehlten ebenfalls unter den Spaltungsprodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 212—14. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

D. Lawrow, *Zur Kenntnis der Koagulosen. III. Mitteilung.* In Übereinstimmung mit früheren Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 1; C. **1907**. II. 1535) konnte

Digitized by Google

Vf. auch beim *krystallisierten Eieralbumin* durch mehr oder weniger lange fortgesetzte künstliche peptische Verdauung *Koagulosen* von 2 Haupttypen, vom Typus der Albumosen („Koalbumosen") und vom Typus der Polypeptide („Koapeptide") erhalten. Über die Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 343—62. 28/7. [4/6.] Jurjew. Pharmakol. Inst. d. Univ.) Rona.

Physiologische Chemie.

G. Ciamician und **C. Ravenna**, *Über das Vorkommen einiger organischer Substanzen in den Pflanzen.* I. Mitteilung. Verss. mit *Benzaldehyd* u. *Amygdalin*, *Saligenin* (*Salicylalkohol*) und *Salicin*, *Hydrochinon* und *Arbutin*, *Methylsalicylat*, *Benzylalkohol* u. mit *Vanillin* ergaben, daß die drei Glucoside, Amygdalin, Salicin und Arbutin, vom Mais und von Bohnen weit besser vertragen wurden, als die in den Glucosiden enthaltenen aromatischen Bestandteile. Pflanzen, in die man Benzaldehyd, Saligenin und Hydrochinon einführte, gingen innerhalb von 3 Tagen zugrunde, während bei Einführung der entsprechenden Glucoside die Kulturen zur völligen Reife gelangen konnten. Am geeignetsten erwies sich die Inokulationsmethode, um das Verhalten der weiter nicht sehr giftigen Substanzen zu prüfen. Aber auch bei den giftigeren Bestandteilen wird man wohl dieselbe Methode anwenden können, indem man die Pflanzen durch kleinere Dosen allmählich an die einzuführende Substanz gewöhnt. Die drei erwähnten Glucoside wurden, in den Mais eingeführt, z. T. durch Hydrolyse gespalten und, wie es scheint, von der Pflanze ausgenützt. Jedenfalls ließ sich nie mehr als $^1/_4$ der eingeführten Substanz extrahieren, im Falle des Amygdalins sogar kaum $^1/_{10}$. Salicin u. Arbutin fanden sich im Mais in weit geringerer Menge wieder, als ihre Hydrolysierungsprodukte, d. h. die entsprechenden aromatischen Verbb. Demgemäß fanden sich auch, als die am besten vertragenen aromatischen Substanzen, Salicyl- und Benzylalkohol, von den Bohnen langsam absorbiert wurden, die Alkohole zum Hauptteil im freien Zustande, z. T. aber in einer Verbindungsform, in der sie wie die Glucoside durch Emulsin gespalten wurden. Sollte es sich hierbei wirklich um glucosidartige Verbb. handeln, so wäre anscheinend in den Pflanzen oder wenigstens in denen, die a. Glucosid enthalten, zwischen diesem und seinen Hydrolysierungsprodd. eine Art chemischen Gleichgewichts anzunehmen, wie es auch für die Zucker- u. Fettstoffe festgestellt ist. Höchstwahrscheinlich sind die Glucoside als Reservematerial für diejenigen Stoffe anzusehen, welche für sich selbst, wenn sie in freiem Zustande sich anhäufen sollten, giftig wirken würden oder wenigstens von den Pflanzen schlecht vertragen werden würden. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 682—97. 30/6. [Januar. Bologna.) Roth-Cöthen.

Ed. Verschaffelt, *Blumenduft.* Es werden die über Blumendüfte ausgeführten chemischen Unterss. besprochen, und die von den verschiedenen Forschern aufgefundenen Ergebnisse zusammengestellt. Anschließend werden einige mit der Ausdünstung von Duft seitens der Pflanzen zusammenhängende physiologische Fragen behandelt, insbesondere die Frage, ob die Blüte über eine bestimmte, sich allmählich erschöpfende Menge Duftstoff verfügt, oder ob in gleichem Maße, wie diese Stoffe ausgedünstet werden, auch eine Neubildung derselben erfolgt. Nach den Unterss. von Hesse über *Enfleurage* muß diese Frage in letztgenanntem Sinne beantwortet werden. In welchen Teilen der Pflanze die riechenden Stoffe entstehen, darüber sind bisher systematische Unterss. noch nicht ausgeführt worden; da bestimmte, dufterzeugende Drüsenzellen sich nicht haben nachweisen lassen, so muß man vermuten, daß die gleichen Zellen, welche den Duft an die umgebende Luft

Digitized by Google

abgeben, nämlich die Oberhautzellen, auch bei der Erzeugung der riechenden Stoffe die Hauptrolle spielen. (Chemisch Weekblad 5. 441—58. 20/6.) HENLE.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Der Mechanismus der Verteilung der Riechstoffe bei der Pflanze.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 144—45. [13/7.*]. — C. **1908**. II. 338; ROURE-BERTRAND fils.) DÜSTERBEHN.

W. Schkatelow, *Über eine rechtsdrehende Harzsäure.* Läßt man rohe β-Sylvinsäure (Moniteur scient. [4] **22**. I. 217; C. **1908**. I. 2098) aus ihrer mit SO_2 gesättigten Lsg. auskrystallisieren, so hinterbleibt eine Mutterlauge, die nach einiger Zeit *d-Sylvinsäure* als krystallinisches Pulver ausfallen läßt. Durch Umkrystallisieren aus A. erhält man diese Verb. in rechtwinkligen Platten, die in Alkalien ll. sind und $\alpha_D = +78^0$ zeigen. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 548. August.) HENLE.

I. W. Brandel, *Pflanzenfarbstoffe.* (Forts. von S. 527.) Fortsetzung der historischen Darlegung der Theorien über die durch natürliche Farbstoffe bewirkte Färbung der Pflanzen. (Pharmaceut. Review **26**. 185—86. Juni. 215—20. Juli.) HELLE.

George Ralph Mines, *Über das Munchi-Pfeilgift und Strophantin.* Die von FRÖHLICH (Journ. of Physiol. **32**. 319; C. **1905**. I. 1661) gemachten Beobachtungen über Munchi-Pfeilgift werden in verschiedener Richtung korrigiert. Es wird festgestellt, daß der hauptsächliche giftige, in W. l. Bestandteil des Giftes das Strophantinglucosid ist. Die toxische Wrkg. wird durch Kochen nicht verändert. Der Einfluß des Giftes auf verschiedene Organe des Frosches (Herz, Muskel, Rückenmark) wird beschrieben und im wesentlichen analog der Strophantinwrkg. befunden. (Journ. of Physiol. **37**. 37—49. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

K. Makoshi, *Über die Alkaloide der chinesischen Corydalisknollen.* Zur Abscheidung der in den chinesischen Corydalisknollen (Corydalis ambigua) enthaltenen Alkaloide wurde das Drogenpulver mit 96%ig. A. erschöpft und das zum Sirup eingedampfte Extrakt (Ausbeute 10%) in geeigneter Weise weiter verarbeitet. Unter Aufwendung von viel Zeit und Mühe gelang es dem Vf., aus dem Extrakt *Corydalin*, *Dehydrocorydalin*, *Corybulbin*, *Protopin* und 2 neue Alkaloide zu isolieren. Das naturelle Dehydrocorydalinchlorid besaß die Zus. $C_{22}H_{24}O_4NCl \cdot 5H_2O$; von den 5 Mol. Krystallwasser wurden jedoch im Vakuum nur 4 Mol. abgegeben. Das korrespondierende Nitrat, $C_{22}H_{24}O_4N \cdot NO_3$, krystallisierte mit 4 Mol. Krystallwasser, während ZIEGENBEIN in dem künstlich dargestellten Nitrat nur 2 Mol. W. gefunden hatte.

Alkaloid I., zeigt wie das Berberin den Charakter einer Ammoniumbase. $C_{20}H_{18}O_4NCl \cdot 2H_2O$, rote Nadeln aus sd. A., ll. mit roter Farbe in h. W., swl. in salzsäurehaltigem W., wird durch NH_3 aus der wss. Lsg. nicht gefällt, durch starke Natronlauge zwar in Form weißer Flocken gefällt, zugleich aber auch verändert. $C_{20}H_{18}O_4NCl \cdot AuCl_3$, dunkel rotbraune Nadeln aus A., zers. sich oberhalb 280°, ohne zu schm. Durch Zn und HCl wird die verd.-alkoh. Lsg. des Chlorids zur *Verb.* $C_{20}H_{21}O_4N$, farblose Nadeln aus h. A., F. 218—219°, reduziert. — *Alkaloid II.*, kompakte, grauweiße Nadeln aus A.-Chlf., F. 197—199°, wird durch H_2SO_4 graubraun bis rotviolett, durch ERDMANNs Reagens grün bis schmutzig grün, durch FROEHDEs Reagens tief grün, durch MANDELINs Reagens grün bis blau gefärbt. — Das Chlorhydrat des Protopins krystallisierte entweder mit 6 Mol. Krystallwasser oder wasserfrei, das Pt-Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser. Das Golddoppelsalz enthielt in amorphem Zustande 1 Mol. W. u. krystallisierte aus sd. A. in rotbraunen, warzenförmigen Kryställchen, denen etwas metallisches Au beigemengt war. (Arch. der Pharm. **246**. 381—400. 24/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Digitized by Google

A. Tschirch und **J. F. A. Pool**, *Vergleichende Studien über die Rinden von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshiana.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit folgenden Fragen. 1. Welche Oxymethylanthrachinone finden sich in der Rinde von Rhamnus Frangula und Rhamnus Purshiana? — 2. Sind die Emodine der beiden Drogen miteinander identisch? — 3. Ist die Wertbestimmungsmethode mit p-Nitrodiazobenzol nach TSCHIRCH und EDNER (Arch. der Pharm. **245**. 150; C. **1907**. I. 1811) direkt auf die Rhamnusdrogen übertragbar? — 4. Wird die Menge der extrahierbaren, wirksamen Oxymethylanthrachinone durch Zusatz von Magnesia beeinflußt? — Die Ergebnisse waren folgende. Aus der Rinde von Rhamnus Frangula wurde Frangulaemodin und ein wahrscheinlich mit Chrysophanol identischer Körper vom F. 165°, aus der Rinde von Rhamnus Purshiana Cascaraemodin isoliert, während Rhein in beiden Rinden fehlte. *Frangulaemodin* und *Cascaraemodin* erwiesen sich als identisch. Die von TSCHIRCH und EDNER für Rhabarber ausgearbeitete Wertbestimmungsmethode ist nicht ohne weiteres auf die Rhamnusdrogen übertragbar; bei Sagradarinde ist der colorimetrischen Methode von WARIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] **21**. 253; C. **1905**. I. 966) mehr Gewicht beizulegen. Die Menge an Gesamtoxymethylanthrachinonen (III.) im verd.-alkoh. Extrakt der beiden Rinden wird durch die Ggw. von Magnesia nicht viel beeinflußt, die Menge an gebundenen Oxymethylanthrachinonen (II.) dagegen erhöht. I. bedeutet die Menge an freien Oxymethylanthrachinonen:

	Extrakt ohne Zusatz von Magnesia dargestellt			Extrakt unter Zusatz von 5% Magnesia dargestellt		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Rhamnus Frangula	1,40	1,84	3,24	0,75	2,24	2,99
Rhamnus Purshiana	0,60	0,20	0,80	0,18	0,50	0,68
Rhabarber	1,10	2,47	3,57	0,43	2,53	2,96

Da nach TSCHIRCHs Ansicht die Wirksamkeit des Extrakts weniger auf den freien als vielmehr auf den gebundenen Oxymethylanthrachinonen beruht, so ergibt sich aus den obigen Werten, daß diese Wirksamkeit nicht vermindert wird, wenn man zur Beseitigung der Bitterkeit bei der Extraktbereitung Magnesia zusetzt. (Arch. der Pharm. **246**. 315—25. 6/6. u. 24/7. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. M. Albahary, *Chemische Untersuchung des Reifeprozesses des Lycopersicum esculentum (Tomate).* Vf. hat nach der von ihm ausgearbeiteten Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 336; C. **1908**. I. 1425) die Tomate in 3 verschiedenen Reifestadien, und zwar: 1. die grüne Frucht vor dem Erscheinen der Kerne im Fruchtfleisch, 2. die grüne Frucht mit völlig ausgebildeten Kernen, 3. die rote, völlig reife Frucht analysiert u. folgendes gefunden. In dem Maße wie der Reifeprozeß fortschreitet, nimmt der Gehalt an organischen SS., Zucker, Stärke u. nicht proteinartigen N-Substanzen zu, während der Gehalt an Proteinstoffen u. Cellulose rasch sinkt, um gegen das Ende des Reifeprozesses ziemlich stationär zu werden. Wahrscheinlich bilden sich bei der Tomate demnach zuerst Proteinstoffe und Cellulose; in einem gewissen Vegetationsstadium zerfallen alsdann die Proteinstoffe in Aminosäuren und darauf in SS. Die so gebildeten SS. verwandeln, unterstützt durch atmosphärische Wärme und Sonnenlicht, die Cellulose nach und nach in Stärke u. Zucker. — Die Analysenergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 146—47. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

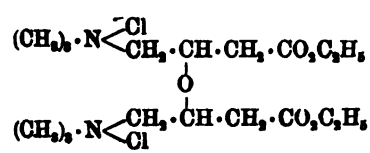
Digitized by Google

Oscar Loew, *Kakao- und Kaffeefermentierung.* Der Fermentierungsprozeß wird hauptsächlich durch Hefezellen bedingt, die sich in dem ausfließenden Zuckersaft der Kakaobohne sehr rasch vermehren, unter B. von A. u. CO_2. Weiterhin sind Bakterien an der Fermentierung beteiligt, die den A. zu Essigsäure verbrennen. Gleichzeitig beobachtet man eine Steigerung der Temp., wobei die Samen absterben. Das schleimige Gewebe, in welchem die Samen eingebettet sind, fließt ab und sammelt sich am Boden der Gärbottige an. Das Entfernen dieses Gewebes ist der Hauptzweck der Gärung, denn der Same läßt sich dann leichter trocknen. Auch die Gärung der Kaffeebohnen verfolgt denselben Zweck. Weiterhin läßt sich bei den Kakaobohnen eine Oxydation des Tannins durch Oxydasen feststellen, wodurch die braune Farbe der Bohnen entsteht. Der Geschmack und das Aroma wird sowohl durch die Oxydasen als auch durch das Rösten bedingt. Die Fermentierung des Kaffees bewirkt vornehmlich ein leichtes Entfernen der Pergamenthülle und der Schalen, welche maschinell entfernt werden. Auch beim Kaffee tritt erst eine Hefegärung u. dann Bakterienwrkg. ein. Die hierbei entstehende Essigsäure verändert die Farbe der Bohnen. (Annual Report of the Porto Rico Agricult. Experiment. Stat. **1907**. 41—55. U. S. Depart. of Agriculture. Office of Experm. Stat. Sep.)
BRAHM.

André Mayer und **Georges Schaeffer**, *Über die Bildung in vivo und in vitro von Präcipitinen für das Ovalbumin, ausgehend von chemisch definierten Antigenen.* Bei mehreren von Cytolyse begleiteten Prozessen (Inanition, Chloroformvergiftung, Fleischnahrung, Abszeßbildung, Peritonitis) produziert das Kaninchen *Ovalbuminpräcipitine.* Vf. glaubt, daß die präcipitierende Eigenschaft an die Ggw. autolytischer Zersetsungsprodd. gebunden ist, und daß die Fettsäuren dabei eine Rolle spielen. Durch Injektion von Fettsäuren ihrer Na-Salze u. Ester in den Kreislauf des Kaninchens erhält Vf. ein spezifisches Ovalbuminpräcipitin. Auch in vitro erhält das Kaninchenserum diese präcipitierende Eigenschaft, wenn man ihm dieselben chemischen Substanzen direkt beifügt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 311—13. [3/8.*].)
GUGGENHEIM.

A. E. Boycott und **G. C. C. Damant**, *Notis über das Gesamtfett von Ratten, Meerschweinchen und Mäusen.* Fettbestst. dieser Tiere ergaben einen im Vergleich zu größeren Säugetieren kleinen Fettgehalt. Dieser nimmt zu mit dem Alter und scheint bei Weibchen größer zu sein als bei männlichen Tieren. (Journ. of Physiol. **37**. 25—26. 6/5. GORDON Lab. GUYs Hospital.)
GUGGENHEIM.

R. Krimberg, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. Über die Beziehung des Oblitins zum Carnitin.* (Vgl. S. 81 und Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 514; C. **1908**. I. 141.) Nach der Vermutung KUTSCHERs (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 331; **49**. 47; C. **1906**. II. 613. 1395) sind im Oblitinmolekül zwei verkuppelte Novain- (= Carnitin-) Reste enthalten. Das Oblitin entstünde demnach aus zwei Carnitin- (γ-Trimethyloxybutyrobetain) Molekülen unter Austritt von einem Mol. H_2O („Dicarnitin"). Gleichzeitig mit dieser B. sind die Bedingungen für die B. eines Äthylesters vorhanden, dessen Chlorhydrat die nebenstehende Konstitution hätte. Auf Grund dieser Konstitution ist die Vermutung zulässig, daß vielleicht beim Einengen einer stark sauren alkoh. Carnitinlsg. zuerst sich das Dicarnitin bilden wird, das dann in den Diäthylester übergeht. Der Vers., aus dem Carnitin unter den erwähnten Bedingungen das Oblitin zu gewinnen, gelang tatsächlich. 0,7 g Carnitingoldchlorid, $C_7H_{16}NO_3Cl \cdot AuCl_3$, und 1,4 g Carnitinqueck-



Digitized by Google

silberchlorid, $C_7H_{15}NO_3 \cdot 2HgCl_2$, wurden mit H_2S zers., die stark saure Fl. auf dem Wasserbad stark eingeengt, der Rückstand mit viel 96%ig. A. versetzt, die alkoh. Lsg. eingeengt unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl, der Rückstand in A. gel., die Lsg. mit alkoh. Platinchlorwasserstoffsäure ausgefällt. Der Nd., aus h. W. umkrystallisiert, orangerote Täfelchen, resp. Nädelchen; (0,47 g) ll. in h., wl. in k. W. Zus. $C_{18}H_{38}N_2O_5Cl_6Pt$, mit der des Oblitinchloroplatinats übereinstimmend. Schm. bei 220—222° unter Zers. — Das *Oblitin* ist demnach ein Diäthylester des Dicarnitins von der angegebenen Konstitution. Nach dieser muß die richtige Zus. des *Oblitinchloroplatinats* $C_{18}H_{36}N_2O_5Cl_2 \cdot PtCl_4$ u. die des *Chloroaurats* $C_{18}H_{36}N_2O_5Cl_2 \cdot 2AuCl_3$ sein. Das Oblitin ist kein präformierter Bestandteil des Fleischextraktes, sondern ein künstliches Prod. aus dem Carnitin. — Außer dem Carnitin (resp. Novain) ist für keinen der von KUTSCHER aus dem Fleischextrakt isolierten Körper die absolute Garantie vorhanden, daß diese präformierte Bestandteile desselben sind. — Was die B. des Carnitins im Organismus anlangt, so ist diese wahrscheinlich eine oxydative, wobei der eine Baustein die β-Oxybuttersäure sein könnte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 417—24. 28/7. [19/6.] Heidelberg.) RONA.

J. Seemann, *Zur Technik der unpolarisierbaren Elektroden und über die Bedeutung der Färbbarkeitsänderung tierischer Gewebe durch elektrische Polarisation.* Vf. kommt zu folgenden Schlüssen. Die Veränderung der Färbbarkeit unter dem Einflusse des elektrischen Stromes hat mit dem Material des tierischen lebenden Gewebes als solchem nichts zu tun. — Die gebräuchlichen unpolarisierbaren Pfropfelektroden aus ungebranntem Ton lassen, wie sich färberisch nachweisen läßt, die irritablen Gewebe bei Stromdurchleitung nicht unverändert. Für exakte Unterss. wird es in Zukunft gut sein, stets Elektroden aus gewaschenem und gebranntem Ton oder tüchtig geglühter Tonerde anzuwenden. (Ztschr. f. Biologie **51**. 310—16. Gießen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

T. Tanaka, *Über die Viscosität, Gefrierpunktserniedrigung, Acidität und elektrische Leitfähigkeit des normalen Harns und des Phlorrhizindiabetesharns von Japanern.* Vf. untersucht, ob bestimmte pathologische Vorgänge (Phlorrhizindiabetes) die physikalisch-chemischen Konstanten des Harns so verändern, daß vielleicht eine diagnostische Verwertung möglich ist. Die D. des Phlorrhizindiabetesharns ist größer als die D. des normalen. Wenn man aber von der D. des Phlorrhizindiabetesharns die D. der wss. Lsg. seines Zuckergehalts abzieht, so ist beim Diabetesharn die D. durchschnittlich 0,003 kleiner als die D. des normalen Harns. Die Viscosität des Diabetesharns ist stets größer, die elektrische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung etwas kleiner als die entsprechenden Konstanten des normalen Harns. Die Acidität ist schwankend u. zeigt keinen merklichen Zusammenhang mit der Viscosität. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 1—19. Tokyo. K. Dermatourologische Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

E. Choay, *Einfluß der Darstellungsweise auf die Wirksamkeit der apotherapeutischen Extrakte.* Der Zubereitungsmodus der Extrakte ist von bedeutendem Einfluß auf die Konservierung ihrer ursprünglichen Eigenschaften. Es wird gezeigt, daß die peptolytische, amylo- u. lipolytische Wirksamkeit der Pankreaspulpe bedeutend intensiver ist, wenn die Trocknung im Vakuum bei niedriger Temp. vor sich geht. Dieses Verf. ist das einzige, welches tiefergehende sekundäre (autolytische) Modifikationen der Extrakte verhindert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 56—69. 16/7.) GUGGENHEIM.

B. P. Babkin und **W. W. Sawitsch**, *Zur Frage über den Gehalt an festen*

Digitized by Google

Bestandteilen in dem auf verschiedene Sekretionserreger erhaltenen pankreatischen Saft. Vff. stellen in Übereinstimmung mit früheren von A. A. WALTHER ausgeführten Verss. fest, daß die Pankreasdrüse auf jeden Erreger mit der Produktion eines Saftes mit bestimmtem Gehalt an festen Bestandteilen unabhängig von der Sekretionsgeschwindigkeit reagiert: der durch HCl-Wirkung erhaltene Saft enthält wenig festen Rückstand, der durch Reizung der N. vagi erhaltene hingegen viel, und zwar fällt dieser Zuwachs hauptsächlich den organischen Substanzen zu. Die Menge des festen Rückstandes steht in umgekehrtem Verhältnis zur Sekretionsgeschwindigkeit des Saftes. Über die Daten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 321—42. 28/7. [4/6.] St. Petersburg. Physiol. Lab. der kais. Militär-Med. Akad.)
RONA.

D. Noël Paton, B. P. Watson und James Kerr, *Der Ursprung der amniotischen und allantoischen Flüssigkeiten in den Muttergefäßen.* Die Allantois- und Amnionflüssigkeiten können auf Grund der von den Vff. ausgeführten anatomischen und chem.-physiologischen Unterss. nicht von der Mutter herrühren. Substanzen, wie Farbstoffe, Jodide, die in die mütterlichen Gefäße bei Tieren injiziert wurden, erschienen erst nach dem Passieren des Fötus in den erwähnten Fll. Die letzteren sind nicht als Transsudate aus den Allantoisgefäßen anzusehen; das geht schon daraus hervor, daß sich weder in der Allantoisflüssigkeit des Hundes, noch in der Amnionflüssigkeit des Schafes Blutplasmaproteine nachweisen ließen. Vff. bestimmten ferner die molekulare Konzentration dieser Fll. und ihre chemischen Veränderungen während der Schwangerschaft; auch die Resultate dieser Verss. lassen den Schluß zu, daß es sich nicht um Transsudate handelt. Die Amnion- und Allantoisflüssigkeiten werden vielmehr von der fötalen Niere als Harn ausgeschieden, denn sie enthalten große Mengen N in Form von Harnstoff, auch wurde spektroskopisch Urobilin in ihnen nachgewiesen. In den Fll. ließen sich, je nach der Tierart, verschiedene Mengen von Lävulose auffinden; diese ist aber im fötalen Harn und Blut vorhanden. Schließlich spricht für diese Auffassung auch noch der Gehalt der Fll. an Mineralsalzen. (Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh **46**. I. 71—102. Sep. v. Vff.)
PROSKAUER.

Jacques Loeb, *Weitere Versuche über die Entwicklungserregung des Seeigeleies durch das Blutserum von Säugetieren.* Vf. faßt die Ergebnisse der Unters. (cf. C. **1908**. I. 1719) wie folgt zusammen. Rinderserum u. das Blutserum des Schweines ebenso wie das Serum des Kaninchens sind imstande, die Membranbildung beim Seeigelei und damit die Entw. desselben hervorzurufen. Bei Erwärmung der Eier auf 31 oder 32° tritt eine plötzliche Zunahme der Empfindlichkeit derselben gegen die Wrkg. des Blutserums ein. — Die entwicklungserregende Substanz des Blutserums ist relativ hitzebeständig, da ihre Wirksamkeit durch eine Erwärmung auf 73° nicht abgeschwächt wird. Es sprechen Gründe gegen die Annahme, daß die wirksame Substanz des Serums eine Fettsäure oder eine Seife ist. — Die entwicklungserregende Wrkg. des Säugetierserums auf das Seeigelei wird durch den Zusatz von Strontiumchlorid erheblich erhöht. Viermaliges Ausschütteln des Serums mit Ä. schwächt die Wirksamkeit des Ä. nicht ab. Fällt man das Serum mit Aceton, so gibt der Nd. nach dem Trocknen an Seewasser eine Substanz ab, die ungefähr ebenso wirksam ist wie das natürliche Serum. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 37—51. 5/8. Berkeley. Cal. HERZSTEIN Research. Lab. of the Univ. of California.)
RONA.

J. H. Kastle, *Über das ausnutzbare Alkali in der Asche der Frauen- und Kuhmilch und dessen Beziehung zur Ernährung des Kindes.* Von der Voraussetzung ausgehend, daß nur diejenigen basischen Stoffe der Milch, die in organischer Bindung oder mit organischen SS. und Eiweißstoffen zusammen vorkommen, im

Digitized by Google

Stoffwechsel ausgenutzt werden, untersuchte Vf. eine Reihe von Milchproben (Frauen- und Kuhmilch) in nachstehender Weise. 5 g Milch werden nach dem Eintrocknen auf dem Dampfbade verascht bis alle Kohle verbrannt ist. Die gewogene Asche wird mit 5 ccm $^1/_{10}$ n. HCl oder H_2SO_4 versetzt und bis zur Entfernung der CO_2 erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH zurücktitriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Kuhmilch und Frauenmilch zeigten denselben Alkaligehalt bei Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. In Übereinstimmung mit anderen Autoren findet Vf., daß Frauenmilch einen relativ höheren Gehalt an ausnutzbaren Mineralstoffen hat als Kuhmilch u. mithin den Organismus des Kindes im Verhältnis zum Eiweiß einen viel höheren Prozentsatz an ausnutzbaren Salzen zuführt. Weiterhin enthält die Frauenmilch weniger Eiweiß u. ein leichter resorbierbares Fett als Kuhmilch. Anschließend hieran bespricht Vf. eingehend die Ernährungsverhältnisse beim Kind. Einzelheiten und zahlreiche Tabellen sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 284—308. 1/7. Washington. U. S. Public Health and Marine Hospital Service, Division of Chem. Hygien. Lab.) Brahm.

Ernst J. Lesser, *Die Wärmeabgabe der Frösche in Luft und in sauerstofffreien Medien. (Ein experimenteller Beweis, daß die CO_2-Produktion der Frösche im sauerstofffreien Raum nicht auf Kosten gespeicherten Sauerstoffs geschieht.)* Beim Leben ohne Sauerstoff führt die Annahme von Spaltungs- oder Gärungsprozessen zu der Folgerung, daß einmal die Wärmeproduktion bei der Anoxybiose erheblich vermindert ist, zweitens, daß sich kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Zersetzungsprodd. in größerer Menge in den Geweben der Organismen finden lassen. Bei der Annahme einer „Sauerstoffspeicherung" muß der zur CO_2-Bildung führende Prozeß vor und nach der Entziehung des O_2 derselbe sein, hat demnach dieselbe Wärmetönung. — Best. des respiratorischen Quotienten an Regenwürmern vor und nach der O_2-Entziehung führte, entsprechend der Auffassung der Anoxybiose als Gärungsprozeß, zu dem Resultat, daß in der Zeit der Erholung der zu Erzeugung der gleichen CO_2-Menge nötige O_2 ganz erheblich größer ist als vor der Anoxybiose. Doch kann der respiratorische Quotient auch im Sinne einer „Sauerstoffspeicherung" gedeutet werden. Entscheidung können hingegen calorimetrische Verss. bringen. Vf. beschreibt Verss. (am Frosch), bei welchen die Wärmeabgabe pro 1 mg CO_2 in Luft verglichen wurde mit der Wärmeabgabe pro 1 mg CO_2, wenn das umgebende Medium sauerstofffrei war. Benutzt wurde dazu das Eiscalorimeter von Bausen in der Modifikation von Schuller u. Wartha (cf. Original). Die Verss. zeigen, daß der anoxybiotisch zur CO_2-Bildung führende Prozeß eine geringere Wärmetönung hat, als der oxybiotische. Der Mittelwert der pro 1 mg CO_2 ausgegebenen Calorien beträgt in Luft 4,5 g-Cal., im anoxybiotischen Vers. 1,6 g-Cal., d. h. ohne Eingreifen des Luft-O_2 in den zur CO_2-Bildung führenden Prozeß werden pro 1 mg CO_2 nur 35% der oxybiotisch entwickelten Wärme frei. Bemerkenswert ist ferner die in den ersten Stunden der Anoxybiose stark gesteigerten Ausgabe von CO_2. — Diese Verss. beweisen, daß das Leben ohne O_2 auch beim kaltblütigen Wirbeltier mit quergestreifter Muskulatur durch „Sauerstoffspeicherung" nicht erklärt werden kann. (Ztschr. f. Biologie **51**. 287—309. Halle a. S. Physiol. Inst.) Rona.

Charles D. Snyder, *Der Temperaturkoeffizient der Resorption bei tierischen Membranen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Verss. handeln über den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der Wasserresorption bei Fröschen, die zuerst an Gewicht durch Trocknen abgenommen haben und dann später bei verschiedenen Tempp. wieder in W. gesetzt wurden. Der Temperaturkoeffizient der Hautresorption liegt für ein Intervall von 10° zwischen 2 und 3. Er ist bei verschiedenen Individuen ungefähr konstant. Von der Zirkulation scheint er nicht ab-

Digitized by Google

hängig zu sein. Wenn man mit den überlebenden Froschhäuten selbst experimentiert, so findet man für den Temperaturkoeffizienten der Wasserresorption ungefähr dieselbe Zahl wie bei den am Tier vorgenommenen Verss. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 236—42. 11/7. [18/6.] Baltimore. Physiol. Lab. der JOHN HOPKINS Univ.) GUGGENHEIM.

Martin H. Fischer, *Über die Analogie zwischen der Wasserabsorption durch Fibrin und durch Muskel.* Die Verss. (Amer. Journ. Physiol. **20**. 330; C. **1908**. I. 1400) liefern einen Beweis, daß die Absorption u. Sekretion von W. durch Tier- und Pflanzengewebe zum großen Teil durch die veränderbare Affinität der Kolloide für W. bedingt ist. Im besonderen ergab sich, daß der Froschmuskel in der Lsg. irgend einer S. mehr quillt als im reinen W.; die Quellung ist bei verschiedenen SS. verschieden stark. So war die Reihe für $^1/_{110}$-n. Lsgg. $HNO_3 > HCl > CH_4O_2 > H_2SO_4$. Hinzufügen irgend eines Salzes zu der Säurelsg. verringert die Quellung der Muskel in jener Lsg.; je höher die Konzentration eines Salzes in der Lsg. ist, desto geringer ist die Quellung in der Säurelsg. Äquimolekulare Lsgg. verschiedener Salze bringen nicht eine gleiche Quellungsverringerung des Froschmuskels hervor. (Über die Reihenfolge der Kationen und Anionen cf. Original.) Ein Muskel, der soviel W. wie möglich in einer reinen Säurelsg. absorbiert hat, quillt noch mehr, wenn er in dest. W. gelegt wird; Wasserabsorption und Wassersekretion durch Muskel stellen in hohem Maße einen umkehrbaren Prozeß dar. — Nichtelektrolyte teilen nicht die bei Elektrolyten ausgesprochene Fähigkeit, die Wasserabsorption durch Muskeln in Säurelsgg. zu beeinflussen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **124**. 69—99. 5/8. California. U. S. A. Lab. of the Livermore Sanat.) RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 17. Mitteilung. *Zur Verdauung und Resorption basenreicher Eiweißsubstanzen im Darmkanal.* Die Verdauungsprodd. des Jejunums u. Ileums enthalten bei Verfütterung von basenreichen N-Substanzen (Leim, Histon aus Thymus) verhältnismäßig nur geringe Mengen freien Arginins. Die Hauptmasse der Darmfistelentleerungen besteht aus komplizierten Spaltungsprodd., die durch Tannin fällbar sind. Bei Leimverfütterung spielt sich die Resorption hauptsächlich in den tieferen Teilen des Dünndarms ab. Die Resorption des Leims am Ende des Dünndarms erscheint als eine ziemlich vollkommene. Je größer die Menge des verfütterten Leims, desto bedeutender ist die absolute Menge der in den Dickdarm übergehenden N-Substanzen. Weitere Verss. werden entscheiden, ob diese Erscheinung mit der Resorption zusammenhängt, oder ob es sich um Verschiedenheiten in Saftresten handelt. (Ztschr. f. Physiol. Ch. **56**. 378—83. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

E. S. London und **J. D. Pewsner**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 18. Mitteilung. *Die Bedeutung der Mundaufnahme des Futters für die Magenverdauung.* Aus den Versuchsergebnissen sei folgendes hervorgehoben. Die Entleerung des durch eine Fistel bei verdeckter Schnauze mäßig gefüllten Magens eines Hundes vollzieht sich nicht gleichmäßig; die ganze Verdauungsperiode dauerte 8—9 Stdn. Äußere psychische Reize genügen nicht, um den Entleerungsgang des durch eine Fistel gefüllten Magens zu ändern; hingegen wird die Magenentleerung durch die direkten Reize, die mit der Magenaufnahme der Nahrung verbunden sind (Geschmacksempfindungen) einigermaßen geändert und beschleunigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 384—87. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

E. S. London und **Th. Sulima**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen*

Digitized by Google

Körper. 19. Mitteilung. *Verdauung und Resorption des Fleisches im Darmkanal.* Bei der Fleischfütterung an Hunden nimmt die Gesamtmenge des Chymus, welche diesen oder jenen Durchschnitt des Darmkanals passiert, mit jeder Stunde der Verdauungsperiode, immer ab. Die Zus. des Chymus ändert sich mit dem Passieren durch den Darmkanal; der Chymus wird immer dickflüssiger und mehr und mehr abgebaut (Prüfung durch Fällung mit Zinksulfat u. Phosphorwolframsäure). — Die Konzentration, bei welcher die Resorption der Verdauungsprodukte stattfindet, ist an verschiedenen Darmabschnitten verschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 388—93. 28/7. [12/6.].) Rona.

E. S. London und **F. Sandberg**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 20. Mitteilung. *Zur Kenntnis der Verdauungs- und Resorptionsgesetze im Magendarmkanal.* Die Verss. (Einzelheiten cf. Original) zeigen, daß im gegebenen Teile des Verdauungstraktus (vom Cardia an) ein beständiger Prozentsatz des verfütterten Gliadins verdaut wird, ungeachtet der zugeführten Menge desselben. Ferner kommt auf jeden bestimmten Teil des Darmtraktus ein beständiger Prozentsatz zur Resorption, ganz unabhängig von der zugeführten Menge. Die absoluten Mengen des verdauten u. resorbierten Eiweißes wachsen, nach dem Ileum gerichtet, mit der Menge des verfütterten Gliadins. Die N-haltigen Substanzen der Säfte, die den Verdauungschymus bis zum Ileum begleiten, wachsen vielleicht in gewissermaßen gleichem Verhältnis mit der Menge des verfütterten Gliadins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 394—403. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Patholog. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) Rona.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 21. Mitteilung. *Weitere Untersuchungen über die Verdauungs- und Resorptionsgesetze im Magendarmkanal des Hundes.* Vf. kontrollierte die Ergebnisse der vorherigen Unterss. (vgl. vorsteh. Ref.) mit einem schwerverdaulichen Eiweißkörper (Eieralbumin), und es scheint ihm auch hier das für das Gliadin gefundene Gesetz gültig zu sein. (Näheres cf. Original.) Es scheint möglich zu sein, das Verhältnis zwischen der Menge des gegebenen Eieralbumins und der Zeit, die der Organismus für seine gesetzmäßige Verdauungsarbeit gebraucht, in folgender Formel auszudrücken: $t = q - Vd$. (t die Zeit der Magendarmkanaltätigkeit; q die Menge des zugeführten Albumin-N; Vd der N des verdauten Teiles. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 404—7. 28/7. [14/6.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. K. Inst. f. exp. Med.) Rona.

N. A. Dobrowolskaja, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 22. Mitteilung. *Die Bedeutung des Blutes für die Magenverdauung.* Der Verlust von $^1/_3$ der Gesamtmenge des Blutes führt unmittelbar zur fast vollständigen Unterbrechung des Prozesses der Magenverdauung in den ersten 3 Stdn.; dies wird vor allem durch die Blutdruckerniedrigung bedingt. In den folgenden 3 Stdn. geschieht die Verdauung ungefähr mit derselben Intensität, wie unmittelbar nach der Blutentziehung, die mit Einspritzung einer genügenden Menge physiologischer ClNa-Lsg. kombiniert wird. — Außer dem Blutdrucke hat auch die chemische Zus. des Blutes, besonders des Plasmas, eine große Bedeutung bei dem Prozeß der Magenverdauung. In Verbindung mit der Hydrämie muß man die gewisse Erschöpfbarkeit der Funktionstätigkeit des Magens bringen, die man in den ersten Tagen nach der Blutentziehung beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 408—16. 28/7. [12/6.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des K. Inst. f. exp. Med.) Rona.

Fred S. Weingarten und **Burrill B. Crohn**, *Der Einfluß von inneren Blutungen auf die chemischen Veränderungen in den Organen mit besonderer Berück-*

Digitized by Google

sichtigung des Eiweißabbaues. Innere Hämorrhagien bewirken bei Hunden eine deutliche Gewichtsabnahme. Am zweiten Tage nach Eintritt der Blutung wurde die größte Harnmenge ausgeschieden, dessen D. zunimmt. Die Ausscheidung der Faeces wurde nicht beeinflußt, ebensowenig die dadurch bedingte N-, S- u. P-Ausscheidung. Weder Zucker, noch Eiweiß konnten im Urin aufgefunden werden. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 207—44. 1/7. New-York. Columbia Univ. Biolog. Chem. Lab. College of Physicians and Surgeons.) BRAHM.

W. E. Dixon und **Walter Malden**, *Colchicin mit spezieller Hinsicht auf seine Wirkungsweise und seinen Einfluß auf das Knochenmark.* Das Colchicin übt eine unmittelbare erregende Wrkg. auf die Nervenendigungen der gewöhnlichen Muskeln aus, hat aber wenig oder keinen Einfluß auf das Herz. Neben dieser unmittelbaren peripheren Nervenwrkg. zeigt sich, analog wie beim Tetanustoxin, eine verzögerte Wrkg. (Lähmung) auf das Zentralnervensystem. Ferner erfolgen bei Colchicininjektionen im Blute und im Zusammenhang damit auch im Knochenmark tiefgehende Veränderungen (Leukocytosis, Lymphocytosis, reichliche Myelocyten- und Erythroblastenbildung). Mehrfach wiederholte geringere Injektionen verursachen Basophilie der Blutkörperchen. (Journ. of Physiol. **37**. 50—76. 6/5. Cambridge. Pharmacol. Lab.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

George F. Richmond und **W. E. Musgrave**, *Die Zusammensetzung der Horlickschen gemalzten Milch.* Vier voneinander unabhängige Analysen ergaben als Durchschnittsresultat folgende Zus. der HORLICKschen gemalzten Milch: Feuchtigkeit (Verlust bei 100°) 4,03%, Fett (in PAe. l.) 8,18%, Gesamtalbuminoidgehalt (N·6,25) 16,64%, lösl. Kohlehydrate (Verlust an sd. W.) 64,47%, unl. nicht proteidartige, organische Substanz, Stärke etc. 2,60%, Mineralsubstanz 4,08%. (Philippine Journ. of Science **3**. 87—90. April.) HENLE.

A. J. J. Vandevelde, *Über die Existenz einer Lactase in der Kuhmilch.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Mémoires couronnés de l'Académie des Sciences de Belgique **1907**; C. **1908**. I. 152) wurden Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob in der Kuhmilch Enzyme enthalten sind, die bei Abwesenheit von Mikroorganismen Lactose zu spalten vermögen. Milchproben verschiedener Herkunft wurden zu je 25 ccm mehrere Wochen hindurch einer Temperatur von 37,5° unterworfen, wobei als Sterilisationsmittel 3,3 ccm einer 3%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton zugesetzt wurden. Nach Ablauf der Versuchszeit ließ sich eine beträchtliche Abnahme des Drehvermögens feststellen. Es wurden nun 500 ccm ein und derselben Milch einmal mit 1,5 ccm 40%ig. Formols, ein zweites mal mit 50 ccm einer 4%ig. Lsg. von CHJ_3 in Aceton sterilisiert, wogegen ein drittes Muster durch wiederholtes Erhitzen auf 100° keimfrei gemacht wurde. Alle 3 Proben wurden alsdann unter gelegentlichem Umschütteln 429 Tage einer Temp. von 37,5° ausgesetzt und von Zeit zu Zeit auf Drehvermögen, Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGscher Lsg. und auf die Fähigkeit zur B. von Lactosephenylosazon untersucht, wobei die gebildete Menge des letzteren quantitativ bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß bei der Sterilisation mit CHJ_3 das Drehvermögen der Milch beträchtlich abnimmt, daß aber die Abnahme an reduzierenden Zuckern nur eine geringe ist, und daß schon nach 155 Tagen Lactosazon nur noch in verhältnismäßig geringer Menge u. schließlich gar nicht mehr gebildet wird. Eine B. von SS. auf Kosten der in der Milch enthaltenen Lactose ließ sich nicht beobachten. Die Verss. lehren, daß die in der

Digitized by Google

Milch enthaltene *Lactose*, von bakteriellen Einflüssen abgesehen, tiefgehende Änderungen erleidet, wobei weder Gas, noch Alkohol, noch SS. gebildet werden; auch treten die Prodd. der gewöhnlichen Inversion der Lactose, nämlich d-Glucose und d-Galaktose, nicht auf. Es müssen sich vielmehr andersartige Zucker bilden, deren Reduktionsvermögen nicht sehr verschieden von dem der Lactose ist, deren Natur aber bisher nicht aufgeklärt ist, und deren Entstehung einer in der Milch enthaltenen *Lactase* zugeschrieben werden muß. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 563—77. 15/7. [5/5.*] Gent. Städt. chem. u. bakter. Lab.) HENLE.

Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im ersten Halbjahr 1908.* Der Bericht enthält auch die Arbeiten über Tierhaltung und Milchproduktion, sowie über Bakterien und Enzyme (vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 57; C. **1908**. I. 973). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 337—51. August.) RÜHLE.

P. Pollatschek, *Die Margarineindustrie in den letzten Jahren.* (Vergl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 221. 243; C. **1901**. II. 1283; **1902**. I. 233.) Zu den vielen schon bestehenden „Bräunungsverff." kamen noch hinzu: a) DRP. 170163 von H. MOHR, eine Kombination bestehender Verff.; b) DRP. 173112 von H. BOLL, praktisch gar nicht durchführbar, u. c) DRP. 183689 von A. BERNSTEIN. Zur Erhöhung des Aromas der Margarine soll das DRP. 179186 von K. MANN dienen. Das Verf. DRP. 197004 von H. H. & E. SCHOON bietet praktisch keinen Vorteil, da dadurch die körnige, butterähnliche Struktur der Margarine nicht erreicht werden kann. Ebensowenig Bedeutung hat das DRP. 166935 von G. KUNICK, da nach Erfahrung des Vfs. die Homogenisiermaschine der Deutschen Homogenisiermaschinen-Gesellschaft m. b. H in Lübeck vollkommene Fettemulsionen liefert. Weniger praktisch erscheint Vf. der von derselben Gesellschaft angegebene Emulsionsapparat (DRP. 189415). — Schließlich verweist Vf. auf die zunehmende Bedeutung der Pflanzenmargarine, die der Margarine mehr und mehr Konkurrenz macht. Allerdings hat die Pflanzenfettmargarine bisher nicht den stärkeren, butterähnlicheren Geschmack der Margarine, da Cocosfett, mit Milch gemischt, zu leicht ranzig wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 166—67. Juli u. 190—91. August.) ROTH-Cöthen.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette und Öle für das Jahr 1907.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 44—46. März. 72—77. April. 100—3. Mai. 128 bis 133. Juni. 156—59. Juli u. 184—89. August. Chemnitz.) ROTH-Cöthen.

A. Rosenstiehl, *Über die Rolle der Äpfelsäuregärung in der Weinbereitung.* (Vgl. S. 260 u. 534.) Vf. legt dar, daß der Wein nicht allein das Prod. der Gärung des im Traubensaft enthaltenen Zuckers ist. Zwei andere Bestandteile des Mostes werden gleichfalls weitgehend verändert, d. i. 1. die Äpfelsäure, wie MORESINGER angegeben hat, und 2. die anthophore Substanz. Diese Rkk. sind das Werk von zwei Mikroorganismen, nämlich der Hefen und der Bakterien des Typus Micrococcus malolacticus von SEIFFERT. Die Wrkg. der letzteren läßt sich durch die Pasteurisierung aufhalten, dagegen kann sie bis jetzt weder ausgelöst, noch reguliert werden. Sobald dies gelingen wird, ist nach Ansicht des Vf. eine große Schwierigkeit in der Weinbereitung überwunden. — Die Erhaltung der Äpfelsäure in den Weinen muß in gewissen Fällen als ein Vorteil betrachtet werden. Das Verschwinden der Äpfelsäure ruft eine rasche Abnahme der Acidität hervor; der Wein erhält einen faden Geschmack und verliert sein Bouquet. Mit der Abnahme des Äpfelsäuregehalts geht ein Anwachsen des Milchsäuregehalts Hand in Hand. Durch die Ggw. von Äpfelsäure im Wein behält dieser die ihm zum Schutze gegen die oxydierende

Digitized by Google

Wrkg. der Luft notwendige CO_2-Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 150 bis 153. [13/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Girard, Truchon und **Laroche**, *Über die Destillation vergorener Flüssigkeiten im Vakuum.* Die seinerzeit (Moniteur scient. [4] **21**. II. 441. 531; C. **1907**. II. 1006. 1186) im Kleinen ausgeführten Verss. sind nunmehr mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck von der Firma DEROY FILS AINÉ in Paris gebauten Vakuumdestillationsapp. im Großen wiederholt worden und haben ausgezeichnete Resultate ergeben. Man erhält hochgrädige Alkohole, welche alle aromatischen Stoffe der Ausgangsfl. besitzen, ohne daß es erforderlich wäre, Vor- u. Nachlauf wegzunehmen. Auch tritt im Destillat kein Furfurol auf, wogegen auf freiem Feuer destillierte Branntweine stets wechselnde Mengen dieses Körpers enthalten. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 497—503. August.) HENLE.

J. Habermann und **R. Ehrenfeld**, *Zur Kenntnis des Zigarrenrauches.* Die Hauptergebnisse der Unterss. sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Der Schwefelgehalt im angesaugten Rauche der gewöhnlichen österreichischen Zigarrensorten beträgt im Durchschnitt 0,02%, auf das Gewicht der lufttrockenen Zigarre berechnet. Bei den österreichischen „Spezialitäten"-Sorten sinkt dieser Wert auf 0,015% herab. Nach VOGEL und REISCHHAUER beträgt der H_2S-Gehalt im Tabakrauche 0,03% (auf das Gewicht des verrauchten Tabaks bezogen). Dieser Schwefelgehalt ist bei den verschiedenen Sorten viel zu wenig verschieden, als daß er einen Maßstab für die Güte der Zigarre abgeben könnte. — Der NH_3-Gehalt ist im angesaugten Rauche jeder einzelnen Zigarre viel zu schwankend (z. B. 0,07—0,49% bei „Kuba"), um einen einheitlichen Durchschnittswert angeben zu können. Mit Rücksicht auf Nicotin, den einzigen toxikologisch in Betracht kommenden Stoff im angesaugten Rauche, sind die österreichischen Spezialitätensorten auf den ersten Blick zwar hygienisch fast ideale Zigarren, sie werden jedoch aus vorläufig unbekannten Gründen als schwere Sorten empfunden. Sehr bemerkenswert ist die stark vermehrte Anhäufung (um 118—325%, auf den mittleren Nicotingehalt berechnet) von Stickstoffbasen in den unverrauchten Stumpfen. Im %-Gehalt an Feuchtigkeit und Asche (5,64—7,27%, bezw. 16,4—22,1%) bieten die Spezialitätensorten den gewöhnlichen gegenüber keinen nennenswerten Unterschied. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 363—72. 28/7. [5/6.] Brünn. Lab. f. allgem. u. analyt. Chemie der K. K. techn. Hochschule.) RONA.

Agrikulturchemie.

Müntz und **Lainé**, *Untersuchungen über intensive Nitrifikation und eine Salpeteranlage mit hohen Ausbeuten.* In ausführlicher Weise schildern Vff. die Bedingungen der Salpeterbildung. Die *Nitrifikation der Ammoniaksalze in verschiedenen Böden*, der Einfluß der organischen Substanzen und auch der Temp. wird durch eingehende Verss. dargelegt. Besonders wird auch die Nitrifikation organischer Substanzen und die Anlage einer Salpeteranlage behandelt. Nach vielen Verss. konnten Vff. feststellen, daß *Torf* sich als bestes Ausgangsmaterial sowohl zur Anlage von Salpeterplantagen, als auch als Träger bei dem kontinuierlichen Betrieb mit NH_3-Salzen erwiesen hat. Die Anlage einer nach diesen Prinzipien arbeitenden Salpeterfabrik wird beschrieben, auch finden sich Berechnungen, die eine Rentabilität in Aussicht stellen. Auf Grund ihrer Verss. berechnen Vff., daß ein Torfmoor von 1000 ha Ausdehnung und einer Mächtigkeit von 2 m und einem N-Gehalt von 2% 800—900000 Tonnen Salpeter liefert. Bei Umrechnung auf die in Frankreich vor-

Digitized by Google

handenen Torfmoore erhöht sich diese Zahl um das 3—400fache. Vff. geben der Ansicht Ausdruck, daß das Versiegen der Salpeterlager in Chile zu Beunruhigungen keinerlei Veranlassung bietet, da man in der Lage ist, mit Hilfe von Mikroben aus Torf jederzeit die fehlende Salpetermenge zu gewinnen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Moniteur scient. [4] **22**. I. 228—48. April. 308—20. Mai. II. 435—48. Juli.) BRAHM.

J. Hanamann, *Ergebnisse einiger Düngungsversuche.* Auf mit N und P_2O_5 reichlich gedüngten Versuchsböden stellte Vf. eine Reihe praktischer Verss. an, um eine rentable Kaliwirkung festzustellen. Das Ergebnis der mit Rüben ausgeführten Verss. ist in einer Tabelle zusammengestellt und auf 1 ha umgerechnet. Es zeigte sich, daß die höchsten ll. Kaligehalte der untersuchten Böden sowohl den höchsten, als auch den niedrigsten Mehrertrag nach Kalidüngung gaben. Alle Böden reagierten übrigens auf diese Düngung, wenn auch nicht überall in rentabler Weise. Nach Stallmist und Phosphorsäuredüngung zeigte eine weitere Zugabe von Kalisalzen keine allzugroße Wrkg. Aus der Analyse der Böden lassen sich für die Art der anzuwendenden Dünger keine positiven Unterlagen ableiten. Auch über frühere Verss. finden sich interessante Angaben. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **11**. 637—54. Juli. Lobositz. Fürstl. SCHWARZENBERGsche chem. Versuchsanstalt.) BRAHM.

Hubert Kappen, *Über die Absorption des Kalkstickstoffs im Ackerboden.* Die früher von DRECHSEL (Journ. f. prakt. Ch. N. F. **11**. 209; **16**. 201 und **21**. 77) angegebenen chemischen Tatsachen über das *Calciumcyanamid* haben sich bei der Nachprüfung als durchaus zutreffend erwiesen und können auch auf das technische Prod., den Kalkstickstoff und Stickstoffkalk, angewendet werden. Nach Vf. zersetzt sich Calciumcyanamid schon mit k. W. in $Ca(OH)_2$ und eine weniger basische *Verb.* $(CN \cdot NH_2)_2 \cdot Ca$. Feine, doppeltbrechende Krystalle aus konz. Kalkstickstofflsgg. durch Einengen im Vakuum. Die Verb. wird auch, jedoch vermengt mit Dicyandiamidkrystallen, beim Verdunstenlassen von Auflösungen von $Ca(OH)_2$ in wss. Cyanamidlsgg. erhalten. Lsgg. dieser Verb. (also auch des Kalkstickstoffs) scheiden, auch wenn sie vor Verdunstung und CO_2-Zutritt geschützt sind, nach einem bis mehreren Tagen rhombische, in W. swl. Krystalle der *Verb.* $CN \cdot N(CaOH)_2 + 6H_2O$ ab; daneben entsteht jedenfalls Cyanamid. Bei längerem Erwärmen von Kalkstickstofflsgg. auf 40—50° tritt Abscheidung von $Ca(OH)_2$ ein unter B. von Cyanamid oder Dicyandiamid. Das durch Einleiten von CO_2 in sehr konz. Kalkstickstofflsgg. entstehende *cyanaminokohlensaure Calcium* kann aus verd. Lsgg. nicht erhalten werden; es wird sofort $CaCO_3$ und freies Cyanamid gebildet. Eine B. von cyanaminokohlensaurem Calcium im Boden bei der Düngung mit Kalkstickstoff ist nicht zu erwarten.

Unterss. über die Zers. des Kalkstickstoffs unter dem Einfluß absorbierender Körper, insbesondere *Boden*, haben folgendes ergeben: 1. Die Absorptionskraft des Bodens bewirkt eine Zers. des einbasischen Calciumcyanamids, $(CN \cdot NH_2)Ca$, in absorptionsfähigen Kalk und wenig absorptionsfähiges Cyanamid. — 2. Die B. von Cyanamid erfolgt auch unter dem Einfluß von CO_2. — 3. Unter der vereinigten Einw. von Absorptionskraft und CO_2 wird in absorptionskräftigen Böden der Kalkstickstoff schnell in freies Cyanamid übergeführt. — 4. Diese B. von Cyanamid ist für die Umwandlung des Kalkstickstoffs in Pflanzennahrung von günstigstem Einfluß, da das freie Cyanamid leichter durch Bakterien zers. wird, als die stark alkal. wirkende Verb. $(CN \cdot NH_2)_2Ca$. — 5. In absorptionsschwachen Böden wird der Kalkstickstoff viel langsamer umgewandelt, so daß Schädigung von Keimung u. Pflanzenwachstum durch das in unzersetztem Zustande für höhere Pflanzen giftige Cyan-

Digitized by Google

amid eintreten kann. — 6. Der Einfluß der Absorption auf die Giftwrkg. des Kalkstickstoffs ist daher nur ein indirekter; es werden durch die Absorption günstigere Bedingungen für die schnelle Umwandlung der giftigen Verbb. in unschädliche geschaffen. (Landw. Vers.-Stat. 68. 301—31. 4/7. Jena. Agrik.-chem. Abt. d. landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. G. Söderbaum, *Zur Kenntnis der Faktoren, welche die Düngewirkung der schwerlöslichen Phosphate beeinflussen.* Bei der Fortsetzung früherer Verss. (Land. Vers.-Stat. 63. 247; C. 1906. I. 493; vgl. auch S. 92) hat Vf. wiederum gefunden, daß die physiologische Rk. der N-Verbb. bei der Aufnahme der *Phosphorsäure* zweifellos eine wichtige Rolle spielt, daß aber hierbei noch andere Faktoren mitwirken. So wurde durch Beigabe einer dem Ammoniumsulfat äquivalenten Menge Na_2CO_3 einerseits die günstigen aufschließenden Wrkgg. des Ammoniumsalzes nicht wesentlich herabgesetzt und andererseits die schädliche Wrkg. des Salzes, wo eine solche eintrat, in gewissen Fällen nur zum Teil aufgehoben. Ferner kann die durch Zusatz verschiedener N-Verbb. hervorgerufene Veränderung der physiologischen Rk., bezw. des Verhältnisses zwischen Nitrat- und NH_3-N, je nach der Versuchspflanze, der Bodenart, der Art und Menge der sonst gegebenen Düngemittel nicht nur quantitativ sehr verschieden, sondern auch nach ganz entgegengesetzten Richtungen hin wirken. Anscheinend wirken hier Faktoren mit, gegen welche die Pflanzen sehr empfindlich sind. (Landw. Vers.-Stat. 68. 433—50. 4/7. Stockholm.) MACH.

G. Bohutinský-Křižovci, *Versuche mit der weißen und blauen Sumpfkartoffel (Solanum Commersonii und Solanum Commersonii violet).* Auf Grund von Anbauverss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die wilde weißknollige Sumpfkartoffel gar keinen Anbauwert besitzt. Solanum Commersonii violet ist für Sumpfboden nicht mehr geeignet als die gewöhnlichen Kartoffelsorten und unterscheidet sich durch kein Merkmal von der letzteren. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 655—62. Juli.) BRAHM.

H. Briem, *Natürliche Bastardierungen zwischen Zuckerrüben und Futterrüben.* Durch natürliche Bastardierungsverss. auf freiem Felde zwischen Zuckerrüben und Mammutrüben und Eckendorfer Futterrüben konnte Vf. nachweisen, daß durch die Bastardierung die sehr zuckerhaltige Zuckerrübe stark beeinflußt wurde. Dies findet in einer Steigerung des Wurzelgewichtes und einem bedeutenden Herabdrücken des Zuckergehaltes seinen Ausdruck. Vf. empfiehlt für die Praxis die nötige Vorsicht, daß in der Nähe von Zuckerrübensamenfeldern nicht auch Futterrüben auf Samen gezogen werden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 323—26. Rübenzuchtstat. von WOHANKA u. Co.) BRAHM.

A. Morgen, C. Beger und **F. Westhausser**, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Futtermittel auf die Milchproduktion.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 65. 413; C. 1907. I. 907.) Durch Verss. an Schafen und Ziegen sollte ermittelt werden, ob die *Amide* als solche resorbiert und für die *Milchbildung* verwendet werden, oder ob sie erst nach der Umwandlung in Eiweiß durch Bakterien im Chymus eine Wrkg. ausüben können. An Eiweiß wurde, den Mindestbedarf der Tiere etwas übersteigend, im Mittel 2,5 kg auf 1000 kg Lebendgewicht gegeben. Bei den Amidverss. wurden 0,9 kg durch Amide ersetzt, die in Form von zu Sirup eingedickten Gras- oder Malzkeimextrakten gegeben wurden. Die Verss. zeigten, daß auf den Ertrag an Milch das *Eiweiß* am günstigsten wirkte, ihm kam fast gleich *Ammoniumacetat*, dann folgte *Asparagin*, weiter die Amide und endlich die Kohlehydrate. Die Qualität der Milch wurde gegenüber

Digitized by Google

dem Eiweiß und Ammoniumacetat durch die Amide und Kohlehydrate nur etwas, durch Asparagin in bezug auf den Gehalt an Trockensubstanz und Fett deutlich verschlechtert. Die Amide des Malzkeimextrakts haben sich als sehr minderwertig erwiesen, während die des Grasextrakts wie das Asparagin einen höheren Wert zu besitzen scheinen. Vff. vermuten, daß die verschiedene Wrkg. der N-Körper vielleicht darin zu suchen ist, daß manche der nichteiweißartigen Körper den Bakterien zur B. von eigener Körpersubstanz, also von lebendigem, vom Tierorganismus nicht verwertbarem Eiweiß dient, während andere von den Bakterien wohl aufgenommen, nicht aber zum Körperaufbau verwendet werden können. Diese werden in höher konstituierte Verbb. umgewandelt, als Stoffwechselprodd. ausgeschieden und können dann vom tierischen Organismus verdaut u. verwertet werden. Hierüber, wie über den Ort, an dem diese Umwandlung stattfindet, müssen weitere Unterss. entscheiden. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 333—432. 4/7. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und **J. August Fries**, *Die nutzbare Energie des rein Kleehens.* (Landw. Jahrbb. **37**. 423—95. — C. **1908**. I. 1318.) MACH.

O. Fallada, *Die Erzeugung von Melassefutter aus Rübensamenstroh nach dem Rosamschen Verfahren.* Die nach dem ROSAMschen Verfahren dargestellte *Rübensamenstrohmelasse*, deren Fabrikation genau beschrieben wird, hat nachstehende Zus.:

Wasser	18,27%	N-freie Extraktstoffe, nicht näher bestimmt	23,98%
Eiweiß	2,93 „	Rohfaser	19,19 „
Nichteiweißartige N-Substanzen	5,16 „	Reinasche	8,65 „
Rohfett	0,40 „	Sand	0,42 „
Rohrzucker	21 „		100,00%

Das gemahlene Rübensamenstroh hatte nachstehende Zus.:

Wasser	7,20%	N-freie Extraktstoffe, nicht näher bestimmt	34,61%
Eiweiß	4,94 „	Rohfaser	40,79 „
Nichteiweißartige N-Substanzen	1,19 „	Reinasche	9,23 „
Rohfett	1,09 „	Sand	0,95 „
Rohrzucker	— „		100,00%

Die Verdaulichkeit der N-haltigen Substanzen, nach STUTZER bestimmt, betrug für Rohstroh 56,08%, für Melassestroh 71,29%. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 336—39. Zentralverein f. Rübensuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

B. Bauriedl und **O. Fallada**, *Über die Verwertung von Stroh und Strohabfällen zu Fütterungszwecken nach dem Lehmannschen Aufschließungsverfahren.* In ausführlicher Weise behandelt B. BAURIEDL das LEHMANNsche Strohaufschließungsverfahren, besonders neuere Erfahrungen, die bei der Ausführung desselben gesammelt sind. Weiterhin behandelt Vf. ausführlich diejenigen Momente, welche die Interesselosigkeit in der Strohaufschließungsfrage hauptsächlich bedingen. Dies sind die Verkennung des wirklichen Futterwertes des aufgeschlossenen Strohs und die vermeintliche Umständlichkeit der Bereitungsweise in Verbindung mit den hohen Herstellungskosten. In ausführlicher Weise ist die Verdaulichkeit des neuen Futtermittels behandelt, besonders unter Zugrundelegung von Stärkewerten, und ebenso die Frage, was durch Dämpfstroh ersetzt werden kann, und welche Mengen dieses Futtermittels den Tieren vorteilhaft verabreicht werden können. Auch eine

Digitized by Google

Rentabilitätsberechnung teilt Vf. mit. O. FALLADA berichtet über neuere chemische Unterss. betreffs des Strohaufschließungsverfahrens, besonders auch über die von ALTMANNSBERGER empfohlene modifizierte Methode, die in einer Herabsetzung des Ätznatrongehalts u. des anzuwendenden Druckes besteht. Analysen über die Zus. der verschiedenen Sorten Dämpfstroh vervollständigen die Mitteilungen, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 37. 340—58. Zentralverein f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

Klein, *Schweinefütterungsversuch mit verschiedenen Mengen Magermilch unter Anwendung gleich starker Rationen.* Es sollte ermittelt werden, wie sich die Verwertung der Magermilch bei der Schweinemast gestaltet, wenn diese in verschieden großen Mengen verfüttert wird. Bei einem im Vorjahre angestellten gleichen Vers. hatten sich Verschiedenheiten in der Verwertung verschieden großer Gaben Magermilch nicht ergeben. Da die Unterschiede der bei diesem Vers. verabreichten Magermilchmengen aber zu klein waren, um bei dem eingehaltenen weiten Nährstoffverhältnis deutlich hervortreten zu können, wurden bei dem neuen Vers. diese Unterschiede bedeutend vergrößert.

Es hat sich ergeben, daß unter den Bedingungen des Vers. (Näheres s. Original!) ein Einfluß der verschiedenen Magermilchmengen auf die Lebendgewichtzunahme nicht erkennbar ist. Der Speck aller Tiere war von gleichmäßiger Beschaffenheit; sein Wassergehalt schwankte von 3,6—7,7%; das ausgelassene Fett ergab: F. 46,0—47,0°, Refraktometerzahl bei 40° 48,3—48,7, Jodzahl 48,7—51,4. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 362—70. August. Proskau.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ph. Barbier, *Analyse des Mikroklins aus den Pegmatiten von Mesvres.* Der lamellare, milchweiße oder weißrötlich durchscheinende Mikroklin hat folgende Zus. und weist optisch sekundäre Albitlamellen auf:

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Summe
66,13	19,09	10,62	4,12	99,96

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 821—22. 20/7.) ETZOLD.

Ph. Barbier, *Analyse des Phillipsits von Simiouse.* Der aus einem verwitterten Basalt stammende Phillipsit (*Christianit* der Franzosen) hat die untenstehende Zus. mit Spuren von BaO u. MgO u. besitzt demnach die Formel $Si_5O_{14}Al_2(K, Ca^1/_2) + 5H_2O$.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
52,10	18,33	4,96	6,89	1,12	16,55	99,95

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 822—23. 20/7.) ETZOLD.

Thoulet, *Äolischer Ursprung der am Meeresgrunde abgelagerten mineralischen Feinteile.* Um seine Anschauung, am Meeresboden häuften sich auf äolischem Wege mineralische Feinteile an, experimentell zu stützen, untersuchte Vf. in der Kathedrale zu Nancy 75 m über der Erde gesammelten Staub, indem er denselben nach dem Gewicht, der Korngröße und chemischen Beschaffenheit in verschiedene Partien sonderte. Im allgemeinen war das gröbere Material gerundet, das feine kantig. In der mineralischen Natur der Körner, im Vorwiegen des Quarzes besaß der untersuchte Staub die größte Ähnlichkeit mit den Absätzen am Meeresgrunde, welche sich demnach, abgesehen vom Kalk, der organischen Ursprunges ist, als Löß erweisen.

Digitized by Google

Die Korngröße des transportierten Sandes gestattet die Best. der Geschwindigkeit des transportierenden Windes; das Verhältnis der Mengen von gleicher Korngröße also auch die Best. der Dauer der verschiedenen Windstärken an einem Orte, so daß bei einem Löß sowohl wie bei einem Meeresabsatz in letzter Instanz ein Schluß auf das Klima zur Zeit der Ablagerung jener Gebilde möglich ist. Die Bestandteile eines alten oder recenten Meeresabsatzes sind stets kosmischer, naher, ferner, sehr ferner oder vulkanischer Herkunft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1345 bis 1348. [22/6.*].) ETZOLD.

Julius Precht, *Studien über radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken und über den Zusammenhang von Erdwärme und Radiumwärme.* Bei der Absorption der Radiumstrahlung in Pb liefert 1 g Ra pro Stunde 134,4 g-Cal. Beim Berechnen der Erdwärme und ihres Zusammenhanges mit der Radiumwärme ist der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung unsicher. Temperaturmessungen in Steinsalz sind wegen des großen Wärmeleitvermögens dieses Minerals und seines großen Temperaturkoeffizienten besonders günstig. Messungen an besonders günstigen Stellen der Staßfurter Bergwerke zeigen, daß die Abweichungen der Temperatursteigerung mit der Tiefe von der Graden kleiner als 1% sind. Der Radiumgehalt muß in größeren Tiefen außerordentlich rasch abnehmen; daß das Radium an der Wärmeströmung in der Erde einen merkbaren Anteil hat, folgt auch aus den Messungen des Vfs. In dem Salzwerk Leopoldshall wird in ca. 400 m Tiefe ein Draht aktiviert u. seine Abklingung bestimmt. Die Radioaktivität war bedeutend, die Kurve stimmte mit der der Radiumemanation nahe überein. Die einzelnen in Betracht kommenden Salze sollen getrennt untersucht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1703—5. 7/8. [10/5.*] Hannover.) W. A. ROTH-Greifswald.

Pierre Termier und **Jacques Deprat**, *Alkaligranit im östlichen Korsika.* Vff. zeigen durch die Analyse des Granits von Restonica, daß man die alten Bezeichnungen Protogingranulit oder Protogin für die Vorkommnisse im östlichen Korsika fallen lassen und an ihrer Stelle den Namen Alkaligranit einführen sollte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 206—8. [20/7.*].) ETZOLD.

Const. A. Ktenas, *Die Bildung des Jadeits und die Natronmineralienprovinzen in den krystallinen Schiefern.* Aus der Vergesellschaftung eines Minerals mit einem anderen seiner Genesis nach bekannten kann man gelegentlich auf die B. des ersteren schließen. In den vom Vf. beschriebenen Jadeitgesteinen von Syra (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **26**. 257; C. **1907**. II. 1988) spielt beispielsweise der Jadeit die Rolle des Diallags, indem er zur Entstehung analoger Gesteine Veranlassung gibt. Man darf daher schließen, daß der Jadeit auch aus einem Magma auskrystallisiert ist, und sieht sich in dieser Meinung durch das gleichzeitige Auftreten großer Turmaline bestärkt. Alle Jadeitlagerstätten zeigen hinsichtlich der Mineralvergesellschaftung große Regelmäßigkeit, u. zwar treten stets dabei Na-Al-Silicate, u. an diesen Elementen reiche Mineralien auf (Glaukophan, Albit, Nephelin, Paragonit). Es existieren also in den krystallinen Schiefern Provinzen mit Natriummineralien, und die Frage nach der Ursache dieser Vergesellschaftung ist zu lösen. Glaukophan und Paragonit sind für die krystallinen Schiefer charakteristisch, in basischen Eruptivgesteinen treten sie nur als Umwandlungsprodd. auf. Der Albit ist in Eruptivgesteinen nicht selten, besonders häufig aber in krystallinen Schiefern. Der Jadeit (siehe oben), Nephelin und besonders der Turmalin sind eruptiven Ursprungs. Zwischen Glaukophan und Jadeit besteht also keinerlei genetische Beziehung, für ihr Zusammenvorkommen bleibt bloß die Erklärung, daß bei den jadeitliefernden Eruptionen durch Gase u. Dämpfe reichlich Na den tonigen Sedimenten

Digitized by Google

zugeführt und in ihnen eine Krystallisation hervorgerufen worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 254—56. [27/7.*].) ETZOLD.

J. Joly, *Über den Radiumgehalt der Meeressedimente.* In einer früheren Abhandlung hat der Vf. nachgewiesen, daß der Ra-Gehalt des Meerwassers beträchtlich ist (Philos. Magazine [6] **15**. 385; C. **1908**. I. 1418). Er hat nun gefunden, daß Sedimente vom Meeresgrunde im Mittel weit mehr Ra enthalten als die Gesteine der festen Erdoberfläche, und zwar besonders solche von der Mitte des Stillen Ozeans. Die einzelnen Proben sind um so reicher an Ra, je weniger $CaCO_3$ sie enthalten. Der Radiumgehalt, der nach den üblichen Methoden festgestellt wurde, schwankt zwischen 6 und $53 \cdot 10^{-12}$ g in 1 g Substanz. Wahrscheinlich wird das Ra im Meere durch Stäubchen organischer Substanz als Sulfat gefällt. Auch die Ggw. von *Uranium* konnte colorimetrisch in den Sedimenten festgestellt werden. (Philos. Magazine [6] **16**. 190—97. Juli.) SACKUR.

L. Teisserenc de Bort, *Untersuchungen über die Gegenwart der seltenen Gase in der Atmosphäre von verschiedener Höhe.* In allen Proben, gleichviel welcher Höhe, ließ sich auf spektroskopischem Wege eine beträchtliche Menge von *Argon* nachweisen. *Helium* fand sich von den tiefen Schichten ab bis zu 10 km Höhe, konnte dagegen in 14 km Höhe noch nicht nachgewiesen werden, während Spuren dieses Gases gewöhnlich in der Nähe des Erdbodens vorhanden waren. *Neon* fand sich in allen Luftschichten vor. Dieses Resultat scheint die Identität mehrerer im *Nordlichtspektrum* beobachteter Linien mit Neonlinien zu bestätigen, mit der Einschränkung, daß die gelbe Linie $\lambda = 5852$ im Nordlicht nicht wiederzufinden war, während sie in den verschiedenen Luftproben stark leuchtend ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 219—21. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

B. C. P. Jansen, *Qualitative Zentrifugalanalyse.* In 1%ig. Lsgg. von Salzen der in der qualitativen Analyse hauptsächlich vorkommenden Metalle wurden Ndd. hergestellt, u. diese sodann durch Zentrifugieren von der betreffenden Lsg. getrennt. Es zeigte sich, daß ein solches Verf. auch bei Gemischen verschiedener Ndd. leicht und rasch auszuführen ist, und es kann mit Rücksicht auf die mit dem Verf. verbundene Zeitersparnis, sowie die größere Bequemlichkeit und Sauberkeit des Prozesses die Verwendung der Zentrifuge an Stelle des Filters bei der qualitativen Analyse warm empfohlen werden. — Die verwandte Zentrifuge hatte 2500—3000 Umdrehungen pro Minute u. wurde durch einen kleinen Elektromotor von 220 Volt und 0,2 Amp. angetrieben. (Chemisch Weekblad **5**. 591—93. 8/8. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) HENLE.

Pyri-Luftüberschußmesser. Der *Apparat* dient zur Best. des Sauerstoffgehalts in Rauchgasen. An Stelle des sonst als Absorptionsmittel dienenden Phosphors findet hier nach VON DER PFORDTEN (LIEBIGs Ann. **228**. 112) *Chromchlorür*, $CrCl_2$, Verwendung. Bei H_2S-haltigen Gasen ist allein die Methode der Best. mit $CrCl_2$ anwendbar. — Das Aussehen und die Anwendung des App. ist in einer genauen Beschreibung und in zwei Abbildungen im Original angegeben. — Die Absorption ist bei frischer Füllung innerhalb weniger Sekunden vollendet. — Der App. wird hergestellt von der Pyri-Gesellschaft, Chemnitz, Andréstr. 23. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 315—17. 1/7.) BLOCH.

Digitized by Google

Edg. Raymond, *Eine neue Apparatenanordnung zur Bestimmung des Schwefels in Gußeisen und Stahl.* Der Vf. verwendet zur Absorption des H_2S das Serpentinrohr von HEINZ-NOWICKI, vgl. Fig. 27. Der Entwicklungskolben ist ein REIBscher Kolben, die Oxydation vollzieht sich in dem Serpentinrohr *B*, dem der Vf. noch eine Kugel *c* mit eingeschliffenem Stopfen aufgesetzt hat, um jede Kautschukverb. zu vermeiden. Durch *d* können die Bromdämpfe weggeleitet werden. Die Absorption vollzieht sich — Beispiel im Original — sehr leicht, weshalb der App. zur Best. des S in allen Prodd. der Eisenhüttenkunde empfohlen wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 181—83. Mai. [9/4.] Lüttich.) BLOCH.

W. L. Dubois, *Flasche für Fettbestimmungen.* Die beim KNORRschen Fettextraktionsapp. verwendeten Flaschen sind leicht zerbrechlich, schwer zu reinigen und teuer. Vf. empfiehlt deshalb als *Fettextraktionsflaschen* langhalsige 100 ccm-Erlenmeyerkolben, die in der aus Fig. 28 ersichtlichen Weise mit dem Extraktionsapp. verbunden werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 797—98. Mai. Bureau of Chem., U. S. Dept. of Agr., Buffalo Lab.) ALEXANDER.

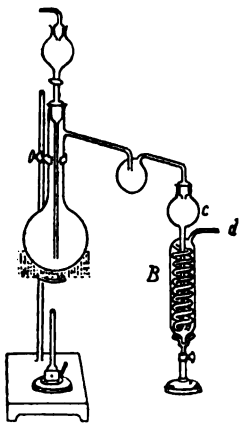


Fig. 27.

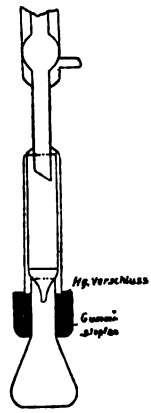


Fig. 28.

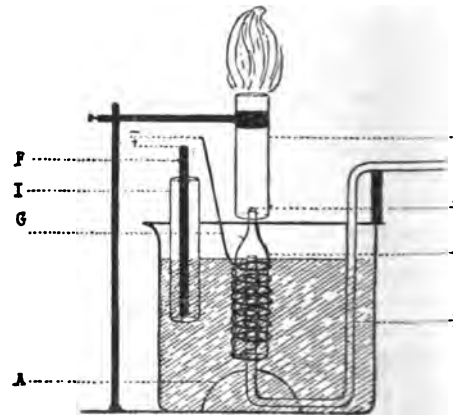


Fig. 29.

Robert Goldschmidt, *Einrichtung zur Erzeugung farbiger Flammen.* Der App. (Fig. 29) dient zur spektroskopischen Unters. von Salzlsgg. u. beruht, ähnlich wie der von RIESENFELD und WOHLERS (Chem.-Ztg. **30**. 704; C. **1906**. II. 941) angegebene Spektralbrenner, auf elektrolytischer Zerstäubung. Eine am Boden eines Becherglases angebrachte Porzellankuppe *A* trägt das Gaszuleitungsrohr *B*, welches seinerseits in ein verhältnismäßig weites, zu einer Spitze *D* ausgezogenes Glasrohr *C* mündet. Über der Mündung *D* ist mit Hilfe eines Stativs ein Porzellanrohr *E* befestigt. *F* ist ein als Anode dienender, in der porösen Zelle *I* eingetauchter Kohlenstab, und der Metalldraht *G* stellt die Kathode dar. Derselbe ist zunächst um das weite Rohr *C* herumgewickelt und setzt sich alsdann nach innen fort, indem er das Ende des Rohres *B* gleichfalls umwindet. Wird nun das Becherglas mit der zu untersuchenden Salzlsg. gefüllt und der Strom geschlossen, so entwickeln sich alsbald in großer Menge Gasblasen, die sowohl das durch das Zuleitungsrohr *B* eingeführte Gas, wie auch die bei *D* mitgerissene Luft sättigen und nun die zu entzündende Flamme in charakteristischer Weise färben, wobei störende

Digitized by Google

Erscheinungen von der Anode her ausgeschlossen sind. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 255—59. Juli.) HENLE.

C. Stiepel, *Die Wasserbestimmung in Fetten, Ölen und deren Fettsäuren.* Hierzu wird ein *Apparat* empfohlen, der im wesentlichen aus einem zur Erzeugung von CO_2 dienenden Gasentwicklungsapp. und einem kleinen Trockenofen zusammengesetzt ist, welch letzterer auf einem Dreifuß aufsteht, mittels einer Spiritusflamme geheizt wird und durch einen 3-fach durchbohrten Deckel verschlossen wird. Eine dieser Durchbohrungen dient zur Anbringung eines Thermometers, wogegen durch die beiden anderen die 2 Ansatzstutzen des eigentlichen Trockengefäßes herausragen, eines kleinen Glaskolbens, der auf einer perforierten Unterlage im Trockenofen frei steht. In den einen Stutzen dieses Kolbens wird das die CO_2 zuleitende Gaszuleitungsrohr eingesetzt, in dem anderen ist ein Adsorptionsaufsatz befestigt. — Vor Ausführung der Analyse wird der trockne Kolben mit Zuleitungsrohr, aber ohne Adsorptionsaufsatz, gewogen. Mittels eines Trichters werden 5—10 g Fett oder Öl eingetragen, durch nochmalige Wägung die Menge der zu analysierenden Substanz genau festgestellt, der Kolben in den Trockenofen gebracht, der Adsorptionsaufsatz aufgesetzt und bei 105—110° unter Zuleitung von CO_2 getrocknet. Das entweichende W. u. die entweichende Fettsubstanz kondensieren sich in dem Adsorptionsaufsatz. Nach 3—4 Stdn. läßt man den Kolben im Exsiccator erkalten, ermittelt durch Zurückwägen die Menge des „Gesamtflüchtigen", spült nun den Inhalt des Adsorptionsaufsatzes mit Hilfe von Ä. in einen Scheidetrichter, zieht das W. ab, bestimmt die in der äth. Lsg. enthaltene Fettsäuremenge in bekannter Weise durch Titration mit alkoh. Alkali, rechnet auf Fett um und bringt die so berechnete Fettmenge von der ermittelten Menge des Gesamtflüchtigen in Abzug. — Der App. wird durch die Firma „Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf", Berlin N., Scharnhorststraße, in den Handel gebracht. (Seifensieder-Ztg. **35**. 886 bis 887. 12/8.) HENLE.

B. Schulze, A Schlicht, O. Bialon, *Über die Fettbestimmung in Futtermitteln durch Extraktion und Ausschüttlung mit Äther.* Ein Vergleich der üblichen Ätherextraktion mit der Ausschüttlung nach LOGES, bei der man 5 g feinstgepulverte Substanz, die nicht vorgetrocknet zu werden braucht, mit 100 ccm Ä. ½ Stde. im Rotierapp. ausschüttelt und in einem Teil des Filtrats den Rückstand bestimmt, hat folgendes ergeben: 1. Das Ausschütteln mit k. Ä. ergibt fast durchweg die gleichen Resultate wie die Extraktion. — 2. Die Refraktometerzahlen der gewonnenen Fette sind bei beiden Methoden die gleichen. — 3. Das Ausschütteln kann wegen des größeren Verbrauchs an Ä., der lästigen Dämpfe u. der erhöhten Feuergefahr nur dann empfohlen werden, wenn die verfügbare Zeit zum Vertrocknen u. Extrahieren nicht genügt. — 4. Nur bei *getrockneten Schlempen* und *Hanfkuchen* wurde durch Ausschütteln erheblich mehr Fett gefunden wie durch Extraktion. Vielleicht ist bei den Schlempen die vorhergehende Beseitigung der l. Kohlehydrate erforderlich. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 451—62. 4/7. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, *Zur Untersuchung der Futtermittel auf ihren Gehalt an verdaulichem Eiweiß.* Der von anderen Autoren beobachtete außerordentlich große Gehalt des Kotes der Wiederkäuer an Bakterien und Bakterieneiweiß verdient besondere Berücksichtigung bei der Best. der Verdaulichkeit amidreicher Futtermittel oder der Nährwrkg. nichteiweißartiger N-Substanzen. Vf. hat gefunden, daß von dem Amid-N des Futters 30% und darüber als Eiweiß im Kote ausgeführt werden. Hierher gehört auch der früher (Landw. Vers.-Stat. **68**. 39; C. **1908**. I. 1083) beobachtete Unterschied der Verdauung des Rohproteins getrockneter Kartoffeln durch

Digitized by Google

Schweine und Schafe (Verdauungskoeffizient bei Schweinen im Mittel 58,5, bei Schafen 31,9). Dieser Unterschied wird durch die Anreicherung des Schafkotes an Bakterieneiweiß, das aus den Kartoffelamiden entstanden ist, befriedigend erklärt. Die Kartoffelamide können jedenfalls nicht mehr als vollständig verdaulich angesehen werden. (Landw. Vers.-Stat. **68**. 463—66. 4/7. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. W. Clark und **George O. Adams**, *Studien über Inkubationsproben.* Die Vff. prüften die Gleichmäßigkeit der Abflüsse von Kontakt- und Tropffiltern. Danach ist die Entw. von Geruch vielleicht der sicherste Beweis für die Fäulnis. Die Probe mit Methylenblau, sowie mit anderen Farbstoffen, Indigcarmin, Methylengrün, Kongorot, Alizarinblau, Säurebraun, Alkaliblau, Säureviolett, Anilingelb, Curcumin, Ponceaurot, Martiusgelb, Methylorange, Tropäolin, Coccinin, Toluidinblau und Azoblau, wurde ausgiebig angewendet. Proben der Abflüsse wurden bei 80° F. in dichtgeschlossenen Flaschen mit so viel Methylenblau, Methylengrün u. Indigcarmin zusammengebracht, daß eine bestimmte Färbung eintrat, H_2S vor und nach der Inkubation bestimmt und die zur Entfärbung nötige Zeit gemessen. Zur *Best. des Schwefelwasserstoffs* wurden in 100 ccm-Neßlerröhren bekannte Lgg. von H_2S-W. gefüllt, deren Stärke durch Jodtitration festgestellt war, dann 2 ccm starker HCl, enthaltend $^1/_2$% $FeCl_3$, u. 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat zugesetzt. Bei kleinen Mengen H_2S dauert es etwa $^1/_2$ Stde. bis zur Entw. einer bestimmten Färbung. Ähnlich wurde mit denselben Mengen der Proben verfahren und die entwickelten Färbungen gegeneinander verglichen. Die Standartproben können mehrere Wochen verwendet werden, ohne sich zu verändern.

Die Studien an 26 Proben haben gezeigt: 1. daß der Grad der Fäulnis solcher Abflüsse wahrscheinlich besser durch den Geruch und das Aussehen nach der Inkubation bestimmt werden kann, als durch die zur Entfärbung von Farbstoffen nötige Zeit; 2. daß der gebildete H_2S zum sehr großen Teil aus Eiweißverbb. in den Abflüssen entsteht, und seine Menge bis zu einem gewissen Grad ein Maß für die Fäulnis der Probe darstellt; 3. wenn eine Fäulnisprobe nach Art der Methylenblaurk. ausgeführt wird, gleich gute Resultate in kürzerer Zeit erhalten werden mit Indigcarmin oder Methylengrün. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1037—41. Juni. Lab. of the Lawrence Exp. Stat. Lawrence, Mass.) BLOCH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bei der Bestimmung von Säuren in Gegenwart von schwefliger Säure.* Der Vf. untersuchte mit Rücksicht auf die Best. des Säuregrades des Weines, ob es möglich ist, bei Ggw. von SO_2 mit Phenolphthalein als Indicator richtige Werte zu erhalten, insbesondere ob dessen reduzierende Wrkg. nicht stört. Die Verss. zeigten, daß Lgg. von reinem SO_2 in luftfreiem W. bei der Titration mit Jod einerseits u. der acidimetrischen Best. mit Phenolphthalein als Indicator andererseits die gleichen Werte gaben. Ferner zeigte eine Schwefelsäure, vor und nach der Rk.:

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 = H_2SO_3 + Na_2SO_4,$$

den gleichen Säuregrad. Danach übt schweflige S., entgegen PELLETS Ansicht, keine bemerkbare reduzierende Wrkg. auf Phenolphthalein unter den Analysenbedingungen. Es ist auch sonst sehr schwer, Phenolphthalein mit SO_2 zu reduzieren. Helianthin gibt gegenüber SO_2 ungenaue Werte. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 941—44. Mai.) BLOCH.

Ed. Donath, *Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der chemischen Analyse.* Der Vf. gibt eine geschichtliche Darstellung über die Bemühungen, H_2S in der Analyse durch $Na_2S_2O_3$, Schwefelammonium und Natriumsulfid zu ersetzen. Nach

Digitized by Google

seinen Erfahrungen bilden die *Thiosulfate* in vielen Fällen einen ausgezeichneten Ersatz bei quantitativer Fällung gewisser Metallsulfide, z. B. bei Fällung des Cu, des As (namentlich wo dieses als Arsensäure vorhanden), des Sb, des Hg (in Form von Oxydlsg.) u. anderer Metalle: sie lassen sich sehr scharf u. sicher zur *Trennung des Kupfers von Cadmium*, insbesondere auch *von Zink* verwenden. — Auch das *Natriumsulfid* als Fällungsmittel kennt der Vf. aus eigener Erfahrung, welches nun von VORTMANN („Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas", FR. DEUTICKE, Leipzig und Wien, 1908), derart zur Unters. der sauren Lsg. auf Basen angewendet wird, daß die mit festem Na_2CO_3 und etwas NaOH alkal. gemachte Probelsg. mit einer Lsg. von Na_2S (frei von Sulfat) erwärmt wird. Der Vf. hebt die geringen Nachteile dieses neuen Ganges gegenüber den großen analytischen und hygienischen Vorteilen hervor u. empfiehlt seine Einführung in die chemischen Unterrichtslaboratorien und die Aufnahme in die analytischen Lehrbücher neben dem Verf. der Anwendung von H_2S.

An kleinen Abänderungen empfiehlt der Vf. die folgenden: Die erste Fällung der Chloride mit HCl beizubehalten und AgCl und HgCl neben einem Teil des Pb abzuscheiden; zum *Nachweis sehr kleiner Silbermengen* die ammoniakalischen Lsgg. mit einigen ccm sehr konz. KOH und einigen Tropfen Glycerin zu erhitzen, wobei eine ganz deutliche Ausscheidung von grauschwarzem Ag eintritt; Bromwasser in manchen Fällen durch die im Handel erhältliche 30%ig. Lsg. von H_2O_2 zu ersetzen, z. B. zur *Prüfung auf Arsen* den Nd. des Arsensulfids mit wenig NH_3 zu extrahieren, die ammoniakalische Lsg. mit H_2O_2 unter Erwärmen bis zum Kochen etwas einzudampfen und nach dem Abkühlen als Ammoniummagnesiumarsenat zu fällen. (Chem.-Ztg. **32**. 629—30. 1/7. 645—47. 4/7. Techn. Hochschule Brünn.) BLOCH.

R. Gartenmeister, *Über die neue Verunreinigung der Handelschlorate.* CARLSON und GELHAAR (S. 443) hat offenbar kein reines *Chlorat* zur Verfügung gestanden. Die Lsg. eines reinen, nach dem alten — nicht elektrochemischem — Verf. hergestellten Chlorats gibt weder bei 40°, noch auf Zusatz einer größeren Menge H_2SO_4 sofort Blaufärbung. Nach CARLSON und GELHAAR muß zwar geschlossen werden, daß Chlorit und Hypochlorit nicht in wesentlicher Menge, wohl aber andere Chlorsauerstoffsäuren vorhanden sind, welche in ihren Eigenschaften zwischen der Chlorsäure und der chlorigen S. stehen. Aus diesen spalten sich in der Kälte und bei Ggw. von wenig S. sehr langsam, schneller in höherer Temp. und mit mehr freier S. die aktiven Chlorsauerstoffsäuren ab, welche die Blaufärbung hervorrufen, die nicht durch Chlorsäure entsteht. Der Vf. formuliert seine Prüfungsvorschrift nun so: In etwa 25 ccm k. gesättigter Chloratlsg. löst man einen kleinen Krystall KJ, fügt einige Tropfen Stärkelsg. und etwa 10 Tropfen H_2SO_4 von 25 Vol.-% hinzu und schüttelt um. Innerhalb 2 Minuten darf sich keine deutliche Blaufärbung zeigen. Der Vf. stellt Muster eines Chlorats, welches diese Prüfung aushält, zur Verfügung. Alle Elektrolytchlorate halten diese Prüfung nicht aus. Die Forderung, daß Chlorat diese Prüfung bestehen müsse, ist daher noch verfrüht. (Chem.-Ztg. **32**. 677. 15/7. Elberfeld.) BLOCH.

O. Fallada, *Zur Phosphorsäurebestimmung nach der Methode von N. v. Lorenz.* Bei Nachprüfung der v. LORENZschen Phosphorsäurebestimmungsmethode, die eine direkte Wägung des Ammoniumphosphormolybdats gestattet, konnte Vf. feststellen, daß die Methode sehr gute Resultate liefert, besonders bei genauem Einhalten der von v. LORENZ angeführten Bedingungen. Zur Best. der citratlöslichen Phosphorsäure ist das Verf. sehr geeignet, und die kombinierte Methode, Best. der Phosphorsäure mit Sulfatmolybdän u. nachfolgender Mixturfällung, bietet den großen Vorteil, daß man bereits $^1/_2$ Stde. nach der Fällung mit Molybdän

Digitized by Google

filtrieren kann. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 333—36. Zentralverein f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

A. Berthold, *Beitrag zur Bestimmung der Koksausbeute aus Kohlen.* Die Arbeit läßt sich in folgendem zusammenfassen: Für alle Fälle verwende man den kleinen, abgeänderten Tiegel Nr. III (*Normalverkokungstiegel*). Der Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung betrage 3 cm. Die Flammenhöhe darf 18 cm über-, aber nicht untersteigen; es ist möglichst mit Barthelbrenner zu arbeiten. Tiegel Nr. III gibt die maximale *Gasausbeute* und zugleich Resultate, die mit der Großpraxis der Gasanstalten nahezu übereinstimmen. Der *Spezialverkokungstiegel* kommt für Kokereien in Betracht, wenn das Tiegelausbringen möglichst mit dem praktischen Ofenausbringen übereinstimmen soll. Die Versuchsbedingungen hierfür sind aus dem Original zu ersehen. Beide Verkokungstiegel sind zu beziehen von FRANZ EISENACH & Co., Platinschmelze, Offenbach a/M. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 628—30. 11/7. Bochum.) VOLLAND.

H. Wdowiszewski, *Beitrag zur Mangambestimmung nach dem Persulfatverfahren in Stahl- und Roheisensorten.* Man löst 0,2 g Stahlspäne in einem Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt in 20 ccm HNO_3 von der D. 1,1, kocht auf dem Sandbade bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, versetzt mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., mischt gut durch, gibt 1—2 ccm einer k. gesättigten Ammoniumpersulfatlsg. hinzu, kocht bis zum Verschwinden der O-Blasen 5—8 Min., verd. mit 250—300 ccm k. W. und titriert mit Natriumarsenitlsg., bis die Farbe in Grün umschlägt. — Durch 2—2,5% Ni und durch 1% Cr wird die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflußt. — Zur Best. von Mn im Roheisen löst man 1 g Roheisenspäne in einem 100 ccm fassenden Meßkolben in 50 ccm HNO_3 von der D. 1,2, kocht bis zur Entfernung der nitrosen Dämpfe, kühlt, füllt mit k. W. auf 100 ccm auf, mischt durch, filtriert durch ein Faltenfilter und behandelt 20 ccm des Filtrats = 0,2 g Roheisen in einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben weiter wie oben angegeben. (Stahl u. Eisen **28**. 1067—68. 22/7.) HENLE.

P. Beck, *Untersuchung und Wertbestimmung der Mennige.* Zur *Best. der Verunreinigungen*, insbesondere von Schwerspat, löst Vf. die Mennige (100 g) in 80 bis 100 ccm HNO_3 (1,4) und 15—70 ccm 30%ig. H_2O_2 als Reduktionsmittel in der Wärme, filtriert nach einigem Stehen das Unlösliche ab, oder besser noch, da $BaSO_4$ in der salpetersauren Fl. nicht unbeträchtlich l. ist, nach Abdampfen der Lsg. und Wiederaufnehmen mit W. Will man das $BaSO_4$ genauer bestimmen, so ist der erhaltene Rückstand mit Natriumcarbonat zu schmelzen u. das Ba durch H_2SO_4 auszufällen. Das Pb wird durch H_2SO_4 gefällt.

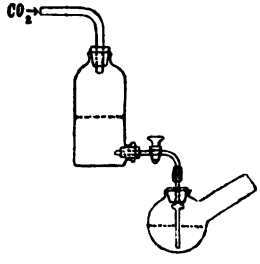


Fig. 30.

Für die *Best. des Bleisuperoxydgehalts* genügt die einfache Wägung des beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes nicht. Am besten ist hierfür die Methode von TOPF (Ztschr. f. anal. Ch. **26**. 296). Vf. löst 5 g Mennige (kleine Mengen geben ungleichmäßige Resultate) + 120 g Na-Acetat + 8 g NaJ in 500 ccm W. und titriert jedesmal 25 ccm mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat. Das ursprüngliche Verf. von BUNSEN (Dest. mit HCl u. Auffangen des entwickelten Chlors in KJ-Lsg.) gibt ungleichmäßige Werte, da die HCl schon in der Kälte auf die Mennige einwirkt u. Chlor entwickelt. Vf. hat dieses Verf. in der Weise abgeändert, daß er

Digitized by Google

die HCl (100 ccm, D. 1,14—1,15) erst zu der in dem vollständig zusammengestellten App. abgewogenen Mennige (0,3—0,4 g) mittels Kohlensäure einpreßt und im CO_2-Strom destilliert; die Vorrichtung zeigt die Fig. 30. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 465 bis 492. August 1908. [Dez. 1907.] Köln a. Rh.) DITTRICH.

G. v. Knorre, *Über die Trennung des Wolframs von Chrom und die Wolframbestimmung im Stahl bei Gegenwart von Chrom.* (Vgl. Stahl u. Eisen **26**. 1489; **27**. 1251; C. **1907**. I. 993; II. 1191.) Vf. hat weitere zahlreiche Verss. über die Best. des W im Stahl bei Ggw. von Cr angestellt, deren Ergebnisse folgende sind: 1. In Gemischen von Wolframaten und Chromisalzen läßt sich in Übereinstimmung mit den von HINRICHSEN (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **1907**. 308; Stahl u. Eisen **27**. 1418; C. **1907**. II. 1659) gemachten Angaben eine quantitative Fällung der Wolframsäure durch Benzidinlsg. nicht bewirken. — 2. Dies beruht wahrscheinlich auf der B. komplexer Chromwolframsäuren, deren Zus. und Eigenschaften noch nicht erforscht sind. — 3. Nach dem Verf. von H. ROSE, welches auf der Fällung des Cr durch NH_3 als Chromihydroxyd beruht, läßt sich eine scharfe Trennung von Cr und W nicht bewirken. — 4. Eine quantitative Fällung der Wolframsäure durch Benzidinlsg. läßt sich erzielen, wenn man die Chromisalzlsg. mit überschüssigem Benzidinchlorhydrat versetzt und dann erst das Wolframat zufügt. — 5. Liegen Mischungen von Wolframat und Chromat vor, so läßt sich eine quantitative Fällung der Wolframsäure bewirken, wenn man durch Aufkochen der mit HCl schwach angesäuerten Lsg. Metawolframsäure bildet, darauf die Chromsäure nach dem Erkalten mit SO_2 reduziert und jetzt erst mit Benzidinlsg. fällt. — 6. In Lsgg. von Wolframat und Chromat kann man nach dem Ansäuern mit HCl direkt die Wolframsäure durch Benzidinlsg. quantitativ fällen, wenn man durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat die oxydierende Einw. der Chromsäure auf die Benzidinverb. hindert. Bei Anwesenheit erheblicherer Chromatmengen findet sich in der Asche des Nd. auch etwas CrO_3. — 7. Beim Lösen von Chromwolframstählen in HCl bei Luftzutritt bilden sich keine komplexen Chromwolframsäuren, welche die quantitative Fällung der Wolframsäure verhindern. — 8. Bei Innehaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln lassen sich gut übereinstimmende Best. des W in Chromwolframstählen nach dem Benzidinverf. erzielen. — Das durch HINRICHSEN empfohlene indirekte Verf. (Aufschließen mit Na_2O_2, Best. des W jodometrisch, der Wolframsäure + Chromsäure nach dem BERZELIUSschen Verf.) erscheint Vf. keineswegs als einfach, er zieht die direkte Best. nach dem Benzidinverf. vor. (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 337—66. [März]; Stahl u. Eisen **28**. 984—88. 8/7. [März.] Charlottenburg.) HEIDUSCHKA.

G. Gallo, *Über die volumetrische Bestimmung des Titans.* Vf. weist darauf hin, daß H. D. NEWTON (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 278; C. **1908**. I. 1091) in seiner Arbeit weder die Veröffentlichungen vom Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 325; C. **1907**. I. 1600), noch die von KNECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 166; C. **1903**. I. 497), sowie von KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1549; C. **1903**. II. 145) berücksichtigt hat. Im übrigen ist die Methode von NEWTON für die Praxis kaum von Bedeutung, da es sich doch meist um die Best. von Titan bei Ggw. von Eisen handeln wird. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 658—59. 30/6. [März.] Rom. R. Scuola per Ingegneri.) ROTH-Cöthen.

Franz Rosenberger, *Ein Verfahren zum Nachweis von Inosit in tierischen Geweben und Flüssigkeiten.* Das Verf. zum Nachweis von *Inosit* in ganzen Tieren ist wie folgt. Das grob zerstückelte Tier wird in 3-faches Gewicht sd. W. geworfen, nach 20—25 Minuten weiter in der Hackmaschine zerkleinert, die Kochbrühe mit

Digitized by Google

Ätzkali (bis 2—5%) versetzt. Die Organe werden zuerst im Wasserbad, dann im Paraffinbad bis zur Lsg. erhitzt, die Brühe mit HNO_3 neutralisiert u. dann HNO_3 (D. 1,5) bis 2,5 Vol.-% zugesetzt, die Fl. auf $^1/_3$ der ursprünglichen Menge eingedampft, mit Barytlauge neutralisiert und noch ein Überschuß davon hinzugefügt. Bei alkal. Rk. erhitzt man 10—15 Min., säuert mit HNO_3 an, engt stark ein und fügt 7—8 Vol.-% konz. HNO_3 in der Hitze zu, neutralisiert wieder mit Barytwasser und wiederholt diese Prozedur, bis ein pulveriger Nd., untermischt mit Krystallen, am Boden der Schale sich ansammelt. Die Fl. wird bei schwach saurer Rk. auf ein geringes Volumen eingedampft, vom Nd. abgenutscht. Das Filtrat wird mit Bleizuckerlsg. wie üblich gefällt, das Filtrat vom Nd. in der Wärme mit Bleiessig ausgefällt, unter Zugabe von NH_3 12—24 Stunden stehen gelassen, vom Nd. abgenutscht u. dieser mit H_2S gespalten u. das Filtrat eingedampft. Zur Reinigung des Inosits ist die Fällung des schon ziemlich reinen Inosits mittels Ätsbaryt in methylalkoholischer Lsg. empfehlenswert. Das Verf. eignet sich auch zur Unters. von Blut, Milch, Ascitesfl., Ester, Harn. — In unmittelbar zuvor getöteten Kaninchen wurde kein Inosit gefunden, in Rindfleisch (noch in 5 g) gelang der Nachweis, wenn es mehrere Tage „abgehängt" gewesen war. Im frischen Rindfleisch, wie auch in der Milch ist kein Inosit, sondern eine Vorstufe desselben („inositogene Substanz") vorhanden; das undefibrinierte Rinderblut ist frei von beiden Körpern. In der Placenta, wie in frischen Hühnereiern, im Harn von Menschen, Hund (nicht von Kaninchen) ist fertiges Inosit nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 373—77. 28/7. [6/6.] Heidelberg. Mediz. Univ.-Poliklinik.) RONA.

Joseph Barcroft, *Differentialmethode der Blutgasanalyse.* Um die Verschiedenheit des Gasgehalts zweier Blutproben festzustellen, bestimmt Vf. die Differenz der zur völligen Sättigung der beiden Proben nötigen Gasmenge. Die Best. dieser Differenz erfolgt mit einem Manometer, dessen beide Schenkel mit den beiden Absorptions-(Sättigungs-)apparaten in Verb. stehen. Die Sättigung erfolgt bei konstanter Temp. Aus der bei der Absorption erfolgten Verschiebung der Manometerflüssigkeit (wss. Lsg. von Gallensalzen) berechnet sich nach einer Formel (cf. Original) die Differenz Δ des Gasgehalts der beiden Blutproben in Volumenprozenten der verwendeten Blutmenge. Die Exaktheit dieser Differentialmethode wurde kontrolliert durch Parallelbestst. mit LOEWYS Aerotonometer. Bei O-Bestst. ist der Fehler 0,5% bei Proben, deren Δ mehr als 5% beträgt, und ist 0,25% bei Proben, deren Δ klein ist. Die Genauigkeit der CO_2-Best. ist etwas geringer, doch befriedigend. (Journ. of Physiol. **37**. 12—24. 6/5. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Uhlenhuth, Weidanz und **Wedemann**, *Technik und Methodik des biologischen Verfahrens zum Nachweis von Pferdefleisch.* Die Ausführungen enthalten eine Anweisung, wie die biologischen Fleischunterss. stattzufinden haben, und wie sich die dabei eventuell auftretenden Schwierigkeiten am besten vermeiden lassen. Bei dieser Besprechung haben sich Vff. im wesentlichen an die von UHLENHUTH u. REUMER für die forensische Blutdifferenzierung gegebenen technischen Vorschriften gehalten. — Die Abhandlung erläutert zuerst die *Gewinnung des Antiserums.* Am geeignetsten ist die Vorbehandlung von Kaninchen mit defibriniertem Pferdeblut. Meerschweinchen sind hierfür ungeeignet; größere Tiere haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt. Das zu verwendende Antiserum muß absolut klar u. steril sein, es darf nicht opalescieren und muß hochwertig sein; es muß vor Licht und Wärme geschützt, am besten im Eisschrank aufbewahrt werden.

Als allgemeine Grundsätze bei der Ausführung der biologischen Unters. auf Pferdefleisch sind folgende zu beachten; a) Alle zu benutzenden Gefäße und Instrumente müssen steril sein; — b) sämtliche Fll., die angewandt werden, müssen

Digitized by Google

absolut klar und steril sein. Die gut zerkleinerte Fleischmasse wird zweckmäßig in ein ausgekochtes oder sonst sterilisiertes, etwa 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht, mit Hilfe eines sterilisierten Glasstabes gleichmäßig verteilt und mit 50 ccm steriler, 0,85%iger NaCl-Lsg. übergossen. Andere Lösungsmittel, wie Brunnen-, Leitungs-, oder dest. W. sind zur Auslaugung des Eiweißes nicht zu benutzen, denn diese geben bereits beim Zusatz eines ganz beliebigen Blutserums Trübungen und bisweilen sogar Ndd. (UHLENHUTH), die auf dem Ausfallen von Globulinen beruhen. Gesalzenes Fleisch kann man durch 10 Minuten langes Stehenlassen mit sterilem destilliertem W. vorher entsalzen. Zum Auslaugen mit der 0,85%igen NaCl-Lsg. läßt man das Gemisch etwa 3 Stdn. bei Zimmertemp. oder über Nacht im Eisschrank stehen. Zur Beschleunigung einer brauchbaren Lsg., besonders bei fettem Fleisch, ist der Zusatz von einigen Tropfen Chlf. zu empfehlen. Die Fleischeiweißlsg. soll in 300 Teilen etwa 1 Teil Fleischeiweiß enthalten; wie dies festzustellen sei, wird von den Vff. beschrieben, ebenso muß auch betreffs der Einzelheiten bei Ausführung der Rk. auf die Originalarbeit verwiesen werden. Um alle Fehlerquellen auszuschließen, sind 5 Kontrollen nötig: 1. Zusatz von n. Kaninchenserum zu der zu untersuchenden Fl., 2. Zusatz von spezifischem Pferdeantiserum zu einer gleichstark verd. Pferdefleischlsg., 3. u. 4. Zusatz von Pferdeantiserum zu einer gleichstark verd. Rind- und Schweinefleischlsg, u. 5. (mit am wichtigsten) Zusatz von Pferdeantiserum zu der zur Verdünnung der einzelnen Lsgg. benutzten physiologischen NaCl-Lsg.

Der Nachweis von Pferdefleisch bereitet im allgemeinen bei zubereitetem und faulendem Fleische viel mehr Schwierigkeiten als bei frischem Fleisch; diese sind jedoch rein technischer Natur u. beruhen auf der Herst. eines eiweißreichen klaren Filtrats, wozu man in ersteren Fällen das Material mehrere Stdn. auslaugen muß. Fast immer muß die Filtration mit Kieselgur vorgenommen werden. Bei gekochtem Fleisch ist das Verf. nicht anwendbar, sobald die reaktionsfähigen Eiweißkörper durch den Kochprozeß zerstört sind. Ist das Fleisch aber nicht ordentlich durchgekocht, so daß im Innern eine Temp. von 60—70° nicht überschritten ist, so ist die Methode noch anwendbar. In solchen Fällen bedarf es oft einer 24stdg. Auslaugung. Auch tritt die Rk. viel später auf, als bei frischem, gepökeltem u. leicht geräuchertem Fleische. Bei Fettgewebe ist sie, falls das Fett nicht durch Hitze ausgeschmolzen ist, nicht aussichtslos; fast immer gelingt es, die genügende Menge reaktionsfähigen Eiweißes aus dem Fettgewebe zu extrahieren. (Vorherige Extraktion des Fettes mit A.)

Von großer Bedeutung ist die biologische Methode für die Kontrolle von Fleischwaren. Vff. besprechen die Punkte, welche bei Anwendung der biologischen Methode auf Pferdefleisch verdächtige Wurstarten zu berücksichtigen sind. — Das Verf. ist ferner anwendbar bei den sogenannten Nährpräparaten.

Vff kritisieren noch die NEISSER-SACHSsche Methode (S. 202) u. die *quantitative Präsipitinmethode* von NUTALL (vgl. auch A. SCHULZ, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 12. 257; C. 1906. II. 1359). Nach letzterer wird mit einer Serum- oder Blutlsg. genau der Titer eines Antiserums festgestellt u. die Verdünnung, bei der nach einer gewissen Zeit (30 Min.) nach Zusatz des Antiserums eine Trübung auftritt, bestimmt. Von der zu untersuchenden brauchbaren Auslaugungsfl. werden dann progressiv Verdünnungen angestellt. Die Lsg., in der nach 30 Minuten eine Trübung auftritt, hat dann dieselbe Konzentration wie jene, nach deren Wertigkeit das Serum berechnet war. Für die quantitative Best. des Pferdefleisches in Wurst hat das Verf. praktisch wenig Wert.

Im Anhang zur Arbeit befindet sich eine Zusammenstellung der Stoffe u. Geräte, die für den biologischen Nachweis von Pferdefleisch notwendig, bezw. wünschenswert erscheinen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt. 28. 449—76. Juni.) PROSKAUER.

Digitized by Google

O. Weidanz und K. Borchmann, *Vergleichende Untersuchungen über die praktische Verwertbarkeit der Präcipitinreaktion und der Komplementbindungsmethode zum Nachweis von Pferdefleisch.* Die NEISSER-SACHSsche Komplementbindungsmethode (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 44; **43**. Nr. 3; C. **1906**. I. 407; II. 1631; vergl. auch S. 202. 203. 204) wird wegen ihrer Empfindlichkeit bei gekochten Würsten in vielen Fällen gute Dienste leisten. Die von einigen Autoren auch bei starker Konzentration der Untersuchungsflüssigkeit und bei Mischungen verschiedener Eiweißstoffe betonte größere Spezifität der Komplementbindung kommt für die praktischen Unterss. zum Nachweis von Pferdefleisch in der Wurst nicht in Betracht. Dem Vorzug der größeren Empfindlichkeit der Komplementbindungsmethode gegenüber dem Präcipitinverf. stehen bezüglich der praktischen Anwendung aber folgende Nachteile entgegen: 1. führt die Komplementbindungsmethode im Gegensatz zum Präcipitinverf. überhaupt nicht zum Ziele, wenn die Untersuchungsflüssigkeit bereits ohne Antiserumzusatz ablenkend wirkt, so daß dieser Fehler nur auf Kosten der positiven Rk. beseitigt werden kann, oder wenn das verwendete Antiserum bereits für sich allein in der für die Rk. notwendigen Menge ablenkt, was allerdings nur selten vorkommt, 2. ist die Technik der Komplementbindungsmethode derartig umständlich u. in ihrer Beurteilung so schwierig, daß ihre Einführung in die allgemeine Praxis nicht empfohlen werden kann. Die Ausführung ist auch zeitraubend (6—8 Stdn.) im Gegensatz zur UHLENHUTHschen Methode (45 Min.). In der Praxis kommt man mit letzterer allein aus. Die Komplementbindungsmethode kann als Bestätigungsrk. bei positivem Ausfall der Präcipitinrk. dienen. Bei negativem Präcipitinausfall ist allein auf Grund der event. Komplementablenkung ein Urteil in der Praxis nicht abzugeben. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 477—97. Juni. Kais. Gesundh.-Amt u. Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

O. Mohr, *Die Verwendung des Eintauchrefraktometers zur Untersuchung von Betriebswürzen.* In einer früheren Veröffentlichung (Wchschr. f. Brauerei **25**. 129; C. **1908**. I. 1085) wurde gezeigt, daß die refraktometrische Analyse heller Betriebswürzen mit dem ZEISSschen Eintauchrefraktometer bei Anwendung einer vom Vf. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 136; C. **1906**. I. 1459) ausgearbeiteten Tabelle Werte ergibt, die mit den pyknometrischen Extraktermittlungen sehr gut übereinstimmen. Analoge Verss. wurden nun mit dunklen Würzen angestellt. Es zeigte sich, daß hier die refraktometrisch ermittelten Werte etwas zu hoch ausfallen, weshalb man von denselben zweckmäßig 0,06—0,07° BALLING abzieht. — Weiterhin wurden Unterss. mit ungehopften Würzen ausgeführt. Hier liegen die refraktometrisch ermittelten Werte ziemlich erheblich über den pyknometrisch sich ergebenden, eine Erscheinung, die vermutlich den anwesenden Eiweißstoffen zuzuschreiben ist. Beim Kochen mit Hopfen erfolgt eine merkbare Eiweißausscheidung, und es nähern sich danach pyknometrischer und refraktometrischer Extraktwert sehr viel mehr. Die vom Vf. aufgestellte Tabelle ist also zunächst nur für gehopfte Würzen gültig. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 454—55. 1/8.) HENLE.

G. Denigès, *Einige Reaktionen des Hordenins, beruhend auf der Konstitution dieses Körpers.* Mikrochemische Rk., beruhend auf der Ggw. eines Trimethylaminkerns im Mol. Bringt man auf einen Objektträger je ein Tröpfchen einer 2—3‰ig. Hordeninsulfatlsg. und des aus 6 g Jod, 8 g KJ und 150 ccm W. bestehenden Reagenses, legt nach etwa einer Minute ein Deckgläschen auf und beobachtet das Ganze u. Mkr., so sieht man braungelbe bis schwarze, rechtwinklige Tafeln, die in Wirklichkeit aus mehr oder weniger abgestumpften Oktaedern bestehen, und dünne Prismen oder Nadeln. Die Rk. gelingt noch mit 0,0005 mg Hordenin. — Farbenrkk., beruhend auf der Ggw. eines p-Oxykresylradi-

Digitized by Google

kales im Mol. Bringt man in ein Reagensrohr nacheinander 1 ccm Eg., 1 ccm H_2SO_4, 0,1 ccm Formol und 1—2 eg Hordenin und erhitzt das Ganze im sd. Wasserbade, so nimmt die M. rasch eine intensiv grüne Färbung an. Die gleiche Rk. gibt, zwar etwas langsamer, auch das Tyrosin. Noch empfindlicher ist die Rk. in verd. schwefelsaurer Lsg. Man gibt in ein weites Reagensrohr 2 ccm Hordeninlsg., setzt 2 Tropfen Formol und 2 ccm reine H_2SO_4 hinzu und erhitzt das Ganze zum Sieden; es entwickelt sich mehr oder weniger rasch eine prächtige smaragdgrüne Färbung. Bei sehr verd. Hordeninlsgg. (weniger als 0,02%) ist die H_2SO_4-Menge auf 1,5 ccm herabzusetzen. Auf diese Weise läßt sich $^1/_{10}$ mg Hordenin u. weniger mit Sicherheit nachweisen. Tyrosin gibt unter den gleichen Bedingungen langsamer eine weniger empfindliche bräunlich grüne Färbung. Eine Unterscheidung dieser beiden Verbb. gelingt auf folgende Weise. Man gibt in ein Reagensrohr 2—3 eg Hordenin, bezw. *Tyrosin*, setzt 4 ccm Eg. und 4 Tropfen Formol hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt sofort 3 ccm H_2SO_4 zulaufen und schüttelt um. Hordenin gibt eine grüne, Tyrosin eine rote Färbung. Mischt man in einem Reagensrohr 1—4 Tropfen einer Hordeninlsg. mit 4 ccm H_2SO_4 und gibt ein Tröpfchen (60—80 auf einen ccm) Paraldehyd hinzu, so entsteht eine johannisbeerrote Färbung. Empfindlichkeitsgrenze: $^1/_5$ mg Hordenin. Tyrosin gibt die gleiche Rk. — Versetzt man eine 1%ig. Hordeninlsg. mit 5—6 ccm Chlorwasser und 6—8 Tropfen NH_3, so nimmt die Fl. eine gelbe Färbung an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 786—92. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Jos. Vondrasek, *Die quantitativen Beziehungen der Thalleiochinreaktionen.* Vf. hat die Farbenrkk. des Chinins, insbesondere die Thalleiochinrk. eingehender geprüft und kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Thalleiochinrk. wird nicht nur mit Cl-Wasser, sondern auch mit Cl in statu nascendi erhalten. — 2. Die besten Resultate erzielt man mit HCl und $KBrO_3$, und zwar bei gewöhnlicher Temp. wie folgt: Einige cg Chininsalz und die gleiche Menge $KBrO_3$ werden mit wenig W. und verd. HCl versetzt und bis zum Auftreten eines Cl-Geruches, bezw. einer schwach gelblichen Färbung geschüttelt, sodann wird überschüssiges NH_3 (10%) zugefügt, und die Fl. färbt sich tiefgrün, und ein dunkelgrüner Nd. entsteht. — Für die Pharmakopöe empfiehlt Vf. folgende Vorschrift: Löst man 1 cg salzsaures Chinin in einer Mischung von 1 ccm n. HCl und 2 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$ und kocht so lange, bis eine orangegelbe Färbung entsteht, worauf, nach Abkühlen, mit überschüssigem (1—2 ccm) NH_3 versetzt wird, so erhält man eine dunkelgrüne Lsg., welche, mit W. auf 1 l verd., noch immer hellgrün gefärbt erscheint. Verdünnungsgrenze = 1 : 200000, bei Chininsulfat ist sie etwas niedriger, bei Chinindisulfat ca. 1 : 120000. — 3. Bei dieser Rk. werden 3 Cl von Chinin gebunden, wobei wahrscheinlich das Cl in der Seitenkette an die Stelle von 3 H in der Methoxylgruppe des Chinolindoppelringes tritt (vgl. BRANDES, Arch. der Pharm. **15**. 259 und FÜHNER, Arch. der Pharm. **244**. 602; C. **1907**. I. 673). — 4. Das an der Rk. teilnehmende Cl ist nach Ansicht des Vfs. ein organisch gebundener Bestandteil des Thalleiochinfarbstoffs und kann durch Hydrolyse gänzlich aus demselben entfernt werden. — 5. Auf gleiche Weise entsteht ein Cl-Prod., wenn HCl und $KBrO_3$ auf $KAsO_2$ einwirken (*Arsen- und Antimonbestimmung* nach GYÖRY), wobei das 3-wertige As in ein 5-wertiges umgewandelt wird, etwa nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } 6KAsO_2 + 24HCl = 6KCl + 6AsCl_3 + 12H_2O + 6KCl,$$
$$\text{II. } 6AsCl_3 + 2KBrO_3 + 12HCl = 6AsCl_5 + 6H_2O + 2KBr.$$

6. Chinin und Chinidin geben in konz. wss. Lsg., mit viel $KBrO_3$ erhitzt, blaue Färbung, die auf Zusatz von S. verschwindet. Cinchonin und Cinchonidin geben diese Rk. nicht. — 7. Der bei den in 2 angegebenen Methoden erhaltene Farbstoff

Digitized by Google

ist in alkoh. Lsg. zur colorimetrischen *quantitativen Bestimmung des Chinins* mit Erfolg zu verwenden. (Pharm. Post **41**. 605—7. 17/7. 613—14. 21/7. 621—23. 24/7. Budapest. II. Chem. Univ.-Inst.) HEIDUSCHKA.

Ch. Porcher, *Über die semiologische Bedeutung des Harn-Indoxyls. Nachweis des Indols im Eiter.* Die B. von Indol auf Kosten von Proteinstoffen ist eine Eigenschaft, welche durchaus nicht allen Mikroben ohne Unterschied zukommt. Indol findet sich daher nicht in jedem Eiter. Zum *Nachweis des Indols im Eiter* verteilt man am besten 25—50 ccm Eiter in 1 l W., setzt 4—5 ccm Natronlauge hinzu, unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest., schüttelt das Destillat (1—1,5 l) zweimal mit je 10—15 ccm Bzl. aus u. prüft die Benzollsg. mit dem EHRLICHschen Reagens (p-Dimethylaminobenzaldehyd). Unterwirft man nach vorsichtigem Verdunsten des Bzl. den Rückstand der Einw. von H_2O_2, so entsteht, wenn Indol zugegen ist, nacheinander Indoxyl und Indigo. Von 25 verschiedenen Eiterproben gaben nur 9 die obige Indolprobe unzweideutig und 3 in zweifelhaftem Sinne, während sie in den übrigen 13 Fällen negativ ausfiel. Die Ggw. des Indols in dem Eiter dürfte von der Natur der eiterbildenden Mikrobe abhängig sein. Die im Eiter enthaltene Indolmenge ist übrigens eine solch geringe, daß sie zur Erzeugung einer ausgeprägten Indoxylurie nicht ausreicht. Der Ursprung einer anormalen Indoxylurie ist daher stets im Darm zu suchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 214—16. [20/7.*].) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

M. Neumann, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Entgegnung an H. SCHMIDL (S. 353). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1746—47. 14/8. Wiesbaden.) BLOCH.

Georg Schliebs, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Berichtigung gegenüber H. SCHMIDL (S. 353). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1747. 14/8.) BLOCH.

H. Schmidl, *Zweiteilung der Gloverfunktion.* Entgegnung an NEUMANN, SCHLIEBS (vgl. die vorstehenden Reff.) und an PETERSEN (S. 207). (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1747. 14/8. Memel.) BLOCH.

Fritz Ullmann, *Über die Verwertung von Chlor in der organischen Großindustrie.* Der Vf. beschreibt die technische Verwendung von Chlor zur Darst. von HCl, Chloral, den Chloressigsäuren, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Phosgen, chlorierten Benzol- und Naphthalinderivaten und Cl-haltigen Farbstoffen. (Chem. Ind. **31**. 405—10. 1/7.) BLOCH.

Th. Geilenkirchen, *Über die Entschwefelung im Héroultschen Verfahren.* Beim HÉROULTschen Verf. findet neben einer vollkommenen Desoxydation des *Stahls* u. der praktisch vollständigen Entfernung aller oxydierbaren verunreinigenden Nebenbestandteile auch eine außerordentlich weitgehende Entfernung des S statt. So betrug in 1000 aufeinanderfolgenden Chargen der Stahlwerke R. LINDENBERG in Remscheid-Hasten der S-Gehalt in 743 Chargen max. 0,01%, in den anderen max. 0,026%, während er im fl. Einsatz max. 0,500% betrug. Die Ansicht von A. SCHMID (Stahl u. Eisen **27**. 1605; C. **1908**. I. 69) über die Entschwefelung im KJELLINschen Ofen, wonach die Stöße der Wechselströme molekulare Erschütterungen hervorrufen, durch welche der S bei Ggw. von oxydischen Erzen in entweichendes SO_2 übergeführt wird, kann vom Vf. nicht geteilt werden. Die Erklärung des Vf. ist die,

Digitized by Google

daß die wegen der Anwesenheit von Calciumcarbid kräftig reduzierende Schlacke zunächst die Desoxydation des Stahlbades bewirkt in der Weise, daß die Metalloxyde aus dem Bad in die Schlacke treten, hier zu Metallen reduziert werden und als solche wieder in das Bad zurückgehen, während CaC_2 zu CaO u. CO oxydiert wird. Ist diese Rk. beendet, d. h. sind keine Metalloxyde in der Schlacke und somit auch im Bade mehr vorhanden, so reduziert die Schlacke nunmehr die Metallsulfide zu Metallen unter Übertragung ihres S-Gehalts an das Ca. Dadurch wird das Gleichgewicht der gelösten Metallsulfide zwischen Bad und Schlacke gestört, weitere Metallsulfide treten in die Schlacke über, werden hier sofort wieder unter Reduktion zu ihren Metallen in CaS übergeführt, und so kann der S-Gehalt des Bades bei genügend langer Zeit zu unendlich geringen Mengen heruntergehen. Die vollständige Entschwefelung ist unabhänging von den vorhandenen S-Mengen. — Die Schlacke muß also frei sein von Metalloxyden, ehe eine nennenswerte Entschwefelung beginnen kann. Die schädlich wirkende Oxydation des CaS zu $CaSO_4$ tritt bei der kräftig reduzierenden Wrkg. der Schlacke nicht auf.

Der Gang der Entschwefelung in der Praxis entspricht diesen Ausführungen. Die Verringerung des S-Gehalts geht zuerst entsprechend der höher werdenden Schlackentemp. ziemlich schnell vor sich, bleibt dann eine Zeitlang auf gleicher Höhe, bis die Schlacke frei von Metalloxyden geworden ist, und sinkt dann wieder schnell. Von Bedeutung ist, daß die Entschwefelung ohne besondere Maßregeln, als besondere Begleiterscheinung des Desoxydationsverf., und daß sie unabhängig von der sonstigen chemischen Zus. des Metallbades erfolgt, und ohne daß dabei die Nebenbestandteile des Eisens beeinflußt werden. Der Vf. hebt die Wichtigkeit des letzten Punktes für die Praxis hervor, besonders für das Gießereiwesen, wo ein minderwertiges Roheisen mit wenig Mn u. Si ohne Rücksicht auf seinen S-Gehalt, sogar Brandeisen, nach einer Nachbehandlung im elektr. Ofen für Temperguß, Hartguß und andere Spezialgüsse verwendet werden kann. (Stahl u. Eisen **28**. 873—76. 17/6.) BLOCH.

P. Richter, *Zur Theorie des Huntington-Heberlein-Verfahrens.* Mit den Ausführungen WEILLERS (vergl. Chem.-Ztg. **32**. 342; C. **1908**. I. 1803) kann sich der Vf. nicht einverstanden erklären. Unter Umständen kann man ohne jeglichen Zuschlag und ohne Vorröstung verblasen. Die Oxydationswrkg. des Verf. beruht nach fast allgemeiner Annahme nicht auf einer Zwischenbildung von O-reichen Verbb. WEILLER läßt die Hauptfrage, wie ist der S aus dem $CaSO_4$ zu entfernen, unberücksichtigt. Die Wrkg. der Kieselsäure beim Verblasen scheint WEILLER unbekannt zu sein. Falls wirklich CaS im Röstgut wäre, müßte wegen der großen Affinität des Pb zu S eine Umsetzung mit dem PbO zu PbS erfolgen nach: $CaS + PbO = PbS + CaO$ und nicht umgekehrt. Reibt man *Calciumsulfid* und *Bleioxyd* im Mörser gut zusammen u. erhitzt, so kommt das Gemenge zum Glühen. Die noch bei Wegnahme der Flamme glühende Substanz wird beim Erkalten grau bis grauschwarz infolge der *B. von Bleisulfid*. Erhitzt man die graue Substanz weiter, so verflüchtigt sich etwas SO_2, u. weiter bilden sich PbO u. $CaSO_4$, d. h. das PbS röstet ab. Ein Gemenge von CaS und PbO färbt sich mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temp. durch gebildetes PbS hellgrau. Die B. von CaS aus PbS und CaO in oxydierender Atmosphäre ist danach unmöglich. Das basische CaO verbindet sich mit dem frei gewordenen SO_2 und dem O der eingeblasenen Luft direkt zu $CaSO_4$ ohne die Zwischenstufe des CaS. Statt CaO und $CaCO_3$ wird ja auch Gips als Zuschlag verwendet. Sollte im vorgerösteten Gute PbS gar nicht mehr vorhanden sein? (Chem.-Ztg. **32**. 632—33. 1/7.) BLOCH.

Ph. Eyer, *Über Zinnoxydersatz.* Weißfärbende Mittel, welche das verhältnis-

Digitized by Google

mäßig teure Zinnoxyd bei der Herst. emaillierter Gegenstände ersetzen sollen, sind Kryolith, Antimonoxyd und andere Antimonpräparate (Leukonin), arsenige Säure, phosphorsaure Salze (insbesondere Knochenasche), Titansäure und ihre Salze, Zirkonoxyd. Gewisse Fälle ausgenommen, sollte man sich auf diese meist zweifelhaften Zinnoxydersatzmittel nicht einlassen. (Stahl u. Eisen **28**. 1097—99. 29/7. Velten i. d. Mark.) HENLE.

F. Strohmer und **O. Fallada**, *Über Zuckerrüben mit abnormalem Zuckergehalt.* Bei einer Anzahl Zuckerrüben der Kampagne (1907/1908) konnten Vff. feststellen, daß die direkte Polarisation immer höhere Werte ergab, als dem Gehalte an Saccharose nach der Methode CLERGET entspricht. Durch Verss. wurde nachgewiesen, daß die Anwesenheit von rechtsdrehenden Nichtzuckerstoffen, namentlich von Raffinose ausgeschlossen ist. Nach Ansicht der Vff. handelt es sich um andere, rechtsdrehende, optisch-aktive Stoffe der Rübe, die durch Einw. von Kalk zersetzt oder durch diesen aus dem Safte ausgeschieden werden. Die Entstehung dieser Stoffe wird wahrscheinlich durch anormale Witterungsverhältnisse bedingt, wie dieselben zu Ende des Wachstums der Zuckerrübe im Jahre 1907 beobachtet wurden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **37**. 327—33. Zentralverein. f. Rübenzuck.-Industr. Chem.-techn. Vers.-Stat.) BRAHM.

J. Davidsohn und **G. Weber**, *Über Wasserglas und seine Bedeutung in der Seifenindustrie.* Ausführlicher Bericht über Darst. und Unters. des *Kali-* und *Natronwasserglases* und deren Verwendung und Nachweis als Füllmittel in der Seifenindustrie. (Seifensieder-Ztg. **35** 775. 15/7. 798—800. 22/7. Berlin. Lehrinst. f. Öl- u. Seifenindustrie.) VOLLAND.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Über die Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos.* (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 235—36. 15/7. — **1908**. I. 1996.) HENLE.

W. Minajew, *Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glanzstoffs.* Aus den vor kurzem (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 63. 81; C. **1908**. I. 1340) ausgeführten Unterss. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen hinsichtlich der Bedeutung der Bestandteile der Baumwollfaser bei Färbereiprozessen: Die Cuticula der gebleichten Fasern übt auf den *Färbeprozeß* keinerlei Einfluß aus. Die schichtartige Struktur der Faserwandung ist wahrscheinlich bedeutungslos; von viel größerer Wichtigkeit ist die größere Dichtigkeit der Baumwolle im Vergleich zu Glanzstoff, womit auch die größere Durchdringbarkeit der Glanzstoffasern gegenüber der Baumwolle für Farbstofflsgg. zusammenhängt. Eine gewisse Bedeutung des Kanals der Baumwollfaser läßt sich nicht von der Hand weisen, wogegen den immerhin möglichen Ablagerungen der Beizen und Lacke im Kanal keine große Wichtigkeit beizumessen ist. — Den physikalischen Eigenschaften der Faser, wie Dicke, Dichte, Capillarität der Fasersubstanz, kommt eine viel wesentlichere Bedeutung zu als ihrer feineren, inneren Struktur. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 236—37. 15/7. Kiew.) HENLE.

Paul Krais, *Ist eine allgemeine Standardierung der Nuancen in der Färberei möglich?* Will man die Nuancen in der ganzen Färberei durchgehends standardisieren, so muß man für jedes Spinnmaterial und jedes Verarbeitungsstadium der Spinnmaterialien besondere Musterkarten herstellen, einmal, weil die Färbemethoden verschieden sind, und zweitens, weil dieselben Farbstoffe auf verschiedenem Material verschiedene Nuancen ergeben. Überdies ist es bisher nicht möglich, alle gangbaren Nuancen mit ausschließlich echten Farbstoffen herzustellen. Gleichwohl

Digitized by Google

dürfte eine Standardierung in der angedeuteten Weise nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit liegen. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 254—55. 1/8.) HENLE.

A. Kertesz, *Über die Schädigung der Wolle durch das Färben.* Die Kritik von KAPFF (S. 649) an der Publikation des Vfs. (S. 549) kann nicht anerkannt werden. Daß schädliche Einww. von Reagenzien sich bei der Prüfung der Reiß- und Dehnfähigkeit in der Tat äußern, läßt sich dadurch beweisen, daß man Wolle z. B. mit Chlorkalklsg. behandelt und sodann Reißproben unterzieht. Daß v. KAPFF seine Verss. auf App. ausführte, ging aus seiner Veröffentlichung nicht hervor; zur Beurteilung ist es nunmehr erforderlich, zu wissen, ob die Vergleichsverss. tatsächlich unter gleichen Bedingungen gemacht wurden. — Gegen den Einwand von THEIS (S. 649) sprechen die vom Vf. erhaltenen Dehnbarkeitszahlen. (Färber-Ztg. **19**. 249—51. 1/8.) HENLE.

Georg Kaßner, *Über eine aus der Erde gegrabene Tinte aus der Römerzeit.* Es handelt sich um den Inhalt eines kleinen, bei den Ausgrabungen in der Nähe von Haltern i. W. gefundenen Bronzegefäßes. Derselbe bestand in der Hauptsache aus Ruß und gerbsaurem Eisen; außerdem wurden nachgewiesen: Kupferoxyd, Gips, Eisenoxyd, Tonerde, Magnesia, Phosphorsäure, Kohlensäure, Alkalien u. Sand. Die letztgenannten Stoffe stammen entweder aus dem Material des Aufbewahrungsgefäßes, oder aber sie sind Verunreinigungen, welche durch grob mechanisches Eindringen oder durch Infiltration von Bodenflüssigkeit aus der Umgebung in das Objekt hineingelangt sind. Die Gesamtanalyse der lufttrocknen Tinte (Tusche) ergab folgende Zusammensetzung: 5,72% W., 24,30% brennbare, in W. unl. Substanz, bestehend in der Hauptsache aus Ruß und aromatischem Harz (4,89% vom Gewicht der Tinte), 23,00% Kupferoxyd, 14,50% Gips, Magnesia und Alkalien (als Sulfat bestimmt), 3,50% Eisenoxyd, Tonerde, Phosphorsäure, 19,60% Glührückstand von der mit S und W. ausgezogenen Tintenmasse, hauptsächlich aus Sand und Mineraltrümmern bestehend. Die verbleibende Differenz von 9,38% ist auf Rechnung der organischen Extraktivstoffe (Gerbsäure) und CO_2 zu setzen. — Rechnet man die erhaltenen Zahlen auf eine Tinte um, die frei von W. und den zufälligen Verunreinigungen ist, so gelangt man zu einem Gemisch aus 65,30% Ruß u. Harz, 9,40% Eisenoxyd u. 25,30% organischen Extraktivstoffen. (Arch. d. Pharm. **246**. 329—38. 24/7. Münster. Pharm. Abt. des chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Granger, *Photographische Revue.* Es werden die bei der Photographie in Betracht kommenden Prozesse und Reagenzien besprochen, und zwar werden behandelt verschiedene Entwickler, die Negativverff., die Herst. der lichtempfindlichen Papiere, die Verff. zum Fixieren und Vergolden, die Verstärker und Abschwächer u. die Farbenphotographie. — Weiterhin wurden Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, weshalb nichtexponierte Bromgelatineplatten beim Entwickeln einen deutlichen Schleier, den sogenannten chemischen Schleier, entstehen lassen, wogegen eine in normaler Weise belichtete und entwickelte Platte ein schleierfreies Bild ergibt. Es zeigte sich, daß die B. eines derartigen Schleiers verhindert wird, wenn man die nichtbelichtete Platte mit einem etwas Alkalibromid enthaltenden Entwickler behandelt; daß normal exponierte Platten den chemischen Schleier nicht zeigen, beruht also lediglich auf der Ggw. des während ihrer Entw. als Folge der reduzierenden Einw. des Lichtes auf das AgBr gebildeten Alkalibromids. — Schließlich wurden Verss. angestellt zur Aufklärung der Natur der in h. W. unl. Verb., welche entsteht, wenn *Gelatine* der Einw. von *Formaldehyd* unterworfen wird. Man ließ Formaldehyd und Gelatine unter verschiedenen Bedingungen und in wechselnden Mengenverhältnissen aufeinander einwirken, wusch das gebildete unl. Produkt

Digitized by Google

mit k. W. aus und bestimmte seine Zus. in der Weise, daß man die Verb. durch ca. 12-stünd. Digerieren mit k., verd. HCl wieder zersetzte und die Menge des abgespaltenen Formaldehyds durch Titration ermittelte. Folgendes sind die Ergebnisse dieser Verss.: In Formaldehydlsg. eingebrachte Gelatine fixiert je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Formaldehyd, doch nicht mehr als 4—4,8 g CH_2O auf 100 g trockene Gelatine, so daß man die *formolisierte Gelatine* als eine bestimmte Verb. anzusprechen hat. Die Geschwindigkeit der Absorption des Formaldehyds wächst mit der Konzentration der Lsg. des letzteren bis zu einem Gehalt von 10%. Die Temp. der Lsg. hat keinen merklichen Einfluß. Dampfförmiger Formaldehyd wird viel langsamer von Gelatine absorbiert als eine wss. Lsg., aber das Maximum der aufgenommenen Menge ist in beiden Fällen wesentlich dasselbe. Durch h. W. wird die formolisierte Gelatine langsam zers. und schließlich vollständig verflüssigt. Trockene Wärme treibt bei 110° allmählich den Formaldehyd aus formolisierter Gelatine aus. 15%ig. Salzsäure spaltet die Verb. in der Kälte ohne Zers. in Gelatine u. Formaldehyd. — Die formolisierte Gelatine dürfte kaum eine wahre chemische Verb., wohl aber ein bestimmtes Additionsprod. darstellen. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 504—27. August.) HENLE.

Francis J. G. Beltzer, *Gegenwärtiger Stand der Industrie künstlicher plastischer Stoffe.* Es werden Darstellungsmethoden u. Anwendung von künstlichem Kautschuk und Kautschukersatzmitteln und von künstlichem Leder und Lederersatzmitteln besprochen. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 529—33. August.) HENLE.

Alvin J. Cox, *Die Beziehung zwischen dem Aussehen und dem Aschengehalt der auf den Philippinen vorkommenden Kohle.* Zwischen dem Aussehen und dem Aschengehalt dieser Kohle besteht bis zu einem gewissen Grade ein bemerkenswerter Zusammenhang in der Weise, daß Kohle von relativ hohem Aschengehalt matt, solche von geringem Aschengehalt glänzend erscheint. (Philippine Journ. of Science **3**. 91—93. April.) HENLE.

Léo Vignon, *Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Steinkohlengas.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 793—95. 5/7. — C. **1908**. II. 112.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 200986 vom 31/3. 1907. [6/8. 1908].

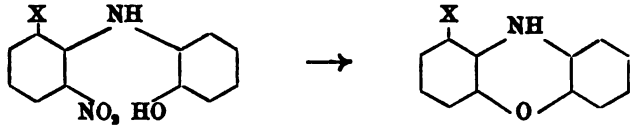
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Cyanamiden der Alkalien und Erdalkalien.* Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß alle *Titanstickstoffverbb.*, die *Nitride* (*Titannitrid*, aus Titantetrachlorid durch Behandlung mit Ammoniak) und das sogen. *Kohlenstoffstickstofftitan* oder *Cyanstickstofftitan* in glatter Rk. *Cyan-* oder *Cyanamidverbb.* liefern, wenn sie mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien oder Gemischen derselben in Ggw. von Kohlenstoff, mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln, zusammen erhitzt oder geschmolzen werden. Dabei liefern die Alkalien nur Cyanide, Baryt gibt ein Gemenge von *Bariumcyanid* und *Bariumcyanamid*, Kalk fast ausschließlich *Calciumcyanamid*. Der Kohlenstoff kann in Form von Ruß, Kohle oder kohlenstoffhaltigen Verbb., wie Pech usw., zugesetzt werden oder auch während der Rk., z. B. durch Einleiten von Kohlenstoff abscheidenden Gasen, zugeführt werden. Die bei dem Verf. entstehende

Digitized by Google

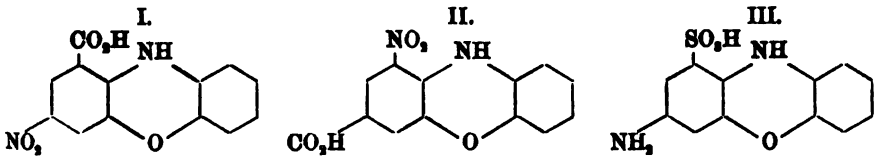
Titansäure läßt sich leicht in bekannter Weise wieder in Titanstickstoff, bezw. Kohlenstoffstickstofftitan überführen, so daß seine kontinuierliche Weiterbenutzung erfolgen kann, was als ein Vorteil gegenüber den unter Benutzung von Bornitrid, bezw. den Nitriden der alkal. Erdmetalle in ähnlicher Weise ebenfalls Cyanide ergebenden Verff. der Patt. 91708 u. 176080 (vgl. C. **97**. II. 157 u. **1906**. II. 1670) anzusehen ist.

Kl. 12p. Nr. **200736** vom 2/2. 1906. [25/7. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Phenoxazinderivaten*. Das Verf. zur Darst. von *Phenoxazinderivaten* besteht darin, daß man *2-Nitro-2'-oxydiphenylaminderivate*, welche in der 6-Stellung substituiert sind, mit Ausnahme des Trinitrooxydiphenylamins, mit Alkalien behandelt:



Die als Ausgangsmaterial dienenden Nitrooxydiphenylaminderivate entstehen durch Wechselwirkung von o-Aminophenol, bezw. Derivaten desselben einerseits und solchen Nitrochlorbenzolderivaten andererseits, in welchen eine Nitrogruppe in der 2-Stellung zum Chlor steht, während in der 6-Stellung sich ein weiterer Substituent, wie z. B. eine Sulfo-, Carboxyl- oder Nitrogruppe befindet; es können in dem Benzolkern außer den genannten Substituenten in 1, 2 u. 6 auch noch andere Substituenten vorhanden sein, wie z. B. die Nitrogruppe, Sulfogruppe, Methylgruppe etc. in der Stellung 3, 4 oder 5. Wesentlich für die B. der Phenoxazinderivate ist die Ggw. eines Substituenten in der 6-Stellung. Es lassen sich deshalb 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin und 2-Nitro-2'-oxydiphenylamin-4 sulfosäure durch Alkalien nicht in Nitrophenoxazin, bezw. Phenoxazinsulfosäure überführen. Dagegen gibt das aus *2,6-Dinitrochlorbenzol* u. *o-Aminophenol* dargestellte *2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin* vom F. 190° beim Erwärmen mit 5%ig. Natronlauge das entsprechende *Nitrophenoxazin*, rotviolette Nadeln; F. 165°; Lösung in Alkohol rot, auf Zusatz von Natronlauge blau, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure violettrot. — Die aus *Dinitro-o-chlorbenzoesäure* und *o-Aminophenol* erhältliche *2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6-carbonsäure* liefert die *Phenoxazincarbonsäure* I.;



orangerote Nadeln, F. 295°; Lsg. in A. und Eg. orangegelb; Na-Salz: rotbraune Nadeln, ll. in W. mit roter Farbe, auf Zusatz von viel Natronlauge blau. — Die aus *Dinitro-p-chlorbenzoesäure* und *o-Aminophenol* dargestellte *2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-4-carbonsäure* gibt die *Phenoxazincarbonsäure* (II.), violette Nadeln, Lsg. in kaustischen Alkalien blau, in Schwefelsäure granatrot. — Die aus *o-Aminophenol* und *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol-6-sulfosäure* erhältliche *2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6-sulfosäure* wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in die *Nitrophenoxazinsulfosäure* (III.) übergeführt; braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz, in W. ll. Eine isomere *Nitrophenoxazinsulfosäure* erhält man in Form braunroter, glänzender Nädelchen (Lsg. in h. W. violettrot) aus der *2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-4-sulfosäure*, die aus *1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure* und *o-Aminophenol* gewonnen wird. Die durch Einw. von *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol 6 sulfosäure* auf *o-Aminophenol-*

Digitized by Google

p-sulfosäure entstehende *2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin-6,5'-disulfosäure* geht durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in ein Phenoxasinderivat über, dessen Natriumsalz sich aus der Reaktionslsg. durch Kochsalz leicht abscheiden läßt und sich in W. mit dunkeloranger Farbe löst; die freie *Nitrophenoxasindisulfosäure* bildet rötlich gefärbte, metallisch glänzende Nadeln, in W. mit gelbbrauner Farbe l. Kondensiert man äquimolekulare Mengen von *1-chlor-2-nitro-4,6-benzoldisulfosaurem Natrium* (dargestellt durch Nitrierung von 1-Chlorbenzol-2,4-disulfosäure) und *o-Aminophenol* durch Kochen in wss. Lsg. unter Zusatz von Natriumacetat, so färbt sich die Fl. orangegelb. Auf Zusatz von Ätznatron wird die Lsg. dunkler und nach kurzem Erhitzen violett. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das Natriumsalz der *Phenoxasindisulfosäure* in braunen Kryställchen ab, die durch Umlösen aus W. gereinigt werden. Sie sind in W. mit gelbroter Farbe l.; auf Zusatz von Natronlauge färbt sich die Fl. rotviolett. Die Lsg. in kons. Schwefelsäure ist rot.

Kl. 21h. Nr. 201202 vom 25/11. 1903. [18/8. 1908].

Kryptolgesellschaft m. b. H., Bremen, *Elektrische Schmelzöfen, Schmelztiegel und Muffeln für Widerstandsheizung.* Um Schmelzöfen, Schmelztiegel u. Muffeln mit kleinstückigem Widerstandsmaterial, wie Kohlengries u. dgl., auf hohe Tempp. elektrisch zu erhitzen, ohne durch die in der Hitze eintretende Leitfähigkeit des Chamottematerials den App. zu gefährden und um die Erhitzung ohne Vorschaltwiderstände regeln zu können, werden in die um die Ummantelung des zu erhitzenden Raumes verteilte, kleinstückige Widerstandsmasse in geeigneten Abständen den Strom leitende Platten, welche mit Einrichtungen zur Stromzuführung, bezw. -abführung versehen sind, (Elektroden) angeordnet, so daß es ohne besondere Vorschaltwiderstände möglich wird, die Widerstandsverhältnisse im Ofen beliebig zu regeln.

Kl. 53e. Nr. 201225 vom 18/4. 1907. [17/8. 1908].

Adolf Flügge, Hannover, *Verfahren zur Konservierung von Milch durch Entfernung des in ihr enthaltenen Sauerstoffs.* Um den beim Melken mit der Luft in die Milch hineingelangten Sauerstoff zwecks Konservierung aus derselben zu entfernen, wird die Milch vor dem Kochen mit einer geringen Menge *Eisencarbonat* (am besten frisch gefälltem), welches zweckmäßig nach Pat. 178878 (vgl. C. **1907**. II. 916) hergestellt werden soll, versetzt. Außer dem Sauerstoff werden auch die Schwefelverbb. (H_2S) durch das Eisencarbonat entzogen. Das gebildete Eisenoxyd soll ebenso wenig wie das unveränderte Eisencarbonat einen Einfluß auf den Geschmack oder sonst auf die allgemeine Verwendungsfähigkeit der Milch ausüben.

Kl. 53i. Nr. 201250 vom 28/2. 1907. [22/8. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der ital. Patentanm. vom 2/3. 1906 gewährt.)

Emilio Soncini, Mailand und **Società di esportazione Polenghi-Lombardo**, Codogno, Ital., *Verfahren zur Abscheidung von Casein aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke.* Man hat bereits schweflige S. zur Konservierung von Molke benutzt; nach dem neuen Verf. wird nun aber *haltbare Molke* gleichzeitig bei der *Abscheidung des Caseins* dadurch gewonnen, daß man die Magermilch mit gasförmiger oder wss. *schwefliger Säure* (etwa 300—400 g auf 100 l) behandelt. Die Milch gerinnt, und die eiweißhaltigen Substanzen werden infolge der antiseptischen Eigenschaften der schwefligen S. in haltbarem Zustande abgeschieden. Nach Abtrennung des Nd., gewinnt man eine Molke von unbegrenzter Haltbarkeit.

Schluß der Redaktion: den 17. August 1908.

Digitized by Google

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger und gasförmiger Massen im Grofsbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Preis 3 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, daß diese mit der denkbar größten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

Nicht bloß die chemische Industrie wird hieraus zur Herstellung ihrer Fabrikate den größten Nutzen ziehen, auch vom sanitären Standpunkt wird die Broschüre freudigst zu begrüßen sein, indem der Verfasser mit richtigem Blick die Mängel erkannt und beseitigt hat, welche bisher einer zufriedenstellenden Reinigung der Fabrikwässer und der städtischen Abwässer (auch Bergwerks-Gewässer) anhafteten. Das Nähere besagt die Schrift, indem sie die Anwendungen der Methode durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Nur soviel sei hervorgehoben, daß Freysoldt obenan die Notwendigkeit stellt, daß die zweckdienlichste Behandlung der Wässer nur die sein kann, bei welcher zur Vermeidung des bisherigen Hauptübels »die Anstauung und Ansammlung großer Massen« wegfallen und daher die Reinigung der Abwässer ebenso schnell erfolgen muß, wie ihr Zufluß geschieht. Mit glücklichem Griff gibt dazu der Verfasser Vorschläge und Mittel, indem er die in den Wässern selbst vorhandenen Naturkräfte dienstbar macht.

Wie chemische Fabriken in der Anwendung der Freysoldt'schen Methode ein verbilligendes Mittel ihres Verfahrens zu begrüßen haben, so auch Salinen und Zuckerfabriken etc. ein billiges Eindunstungsmittel ihrer Soolen und Säfte — und die Städte? — sie werden (wie viele gewerbliche Anlagen) es dem Verfasser Dank wissen, daß er ihnen Bahnen zeigt, durch deren Verfolgung sie nicht mehr gezwungen sind, schädliche Stoffe in die Flüsse zu leiten und diese zu verseuchen — Stoffe, die wertvoll genug sind, daß ihre Gewinnung den Städten ebenso zu einer Einnahme-Quelle verhilft, wie ihre Ableitung bisher eine Ausgabe-Quelle war. — Die Aufsichtsbehörden werden eine Handhabe mehr empfangen, diese Verunreinigungen von öffentlichen Gewässern fern zu halten.

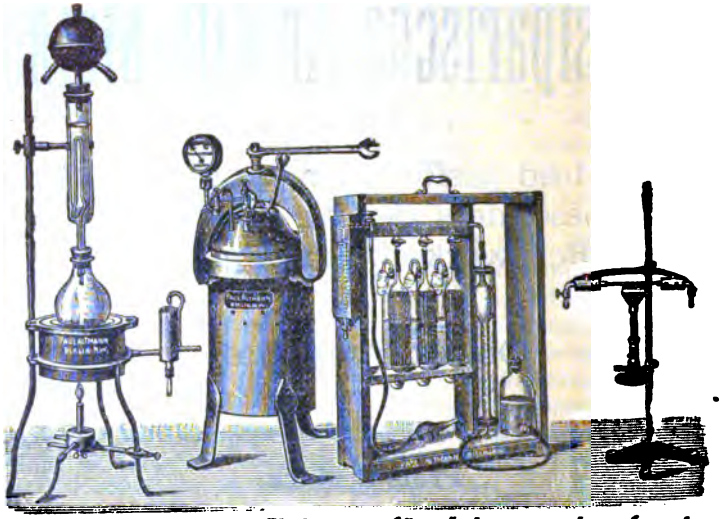
Digitized by Google

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227]

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Ersatz für Salicylsäure

zur **Konservierung Frucht-Purées gesucht.** Offerten über erprobte praktische Anwendung zu adressieren: **Bad Kreuznach,** Salinenstr. 118, **Gregor.**

[266]

[272] **Arbeiter!**

Handwerker usw. stellt stets prompt u. unter den günstigsten Bedingungen überallhin, nur ausgewählte tüchtige Kräfte. Auf gefl. Anfragen sof. kostenloser Bescheid.

Josef Scholz, Stellenvermittler, Breslau VIII, Ohlauer Chaussee 19. Fernsprecher 9779.

In einer **größeren Provinzstadt** in der Nähe **von Berlin** ist ein

Terrain

mit Bahnanschluß, am schiffbaren Wasser gelegen, preiswert zu verkaufen. Ableitung von Abwässern gestattet. Anfragen sind unter **J. G. 8986** an **Rudolf Mosse, Berlin S.W.** einzureichen. [271]

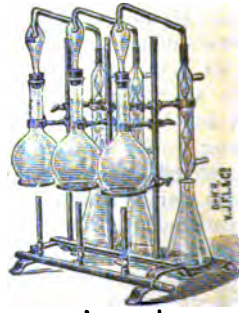
Dr. Hermann Rohrbeck

vorm. J. F. Luhme & Co.,

Berlin NW., Karlstr. 20 a.

Engros! Export!

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



[224]

Apparate

für Bodenuntersuchung — Gasanalyse
Elektrochemie — Milchuntersuchung
Autoklaven — Wasserstrahlgebläse
Gasolinapparate — Destillationsapp.
Brutschränke — Vorlesungsapparate.

Illustrierte Preisverzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G. M.

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

CHEMICAL LABORATORY,
OCT 7 1908
HARVARD COLLEGE.

Nr. 10.
S. 841—920.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2.
9. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Blackman (Ph.), Dampfdichtebest. 841.
v. Weimarn (P.), Systematik der Kolloide 841.
Ostwald (Wo.), Systematik der Kolloide 842.
Pascal (P.), Magnet. Empfindlichkeit der Lagg. 842.
Lüppo-Cramer, Silbergel in den photograph. Schichten 843.
Doermer (L.), Zers. der Salpetersäure durch Wärme 843.
Becquerel (J.), Dispersion des magnetischen Drehungsvermögens in der Reihe der Absorptionsbanden von seltenen Erden 843.
Pohl (R.), Monomolekularer Reaktionsverlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung 844.
Roth (W. A.), Dichte und Schmelzwärme des Eises und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lagg. 844.

Anorganische Chemie.

Raffo (M.), Kolloidaler Schwefel 844.
Giran (H.), Phosphorsäurehydrate und die Molekulargewichte 845.
Biltz (H.), Wülfing u. Topp, Krystallisiertes Bor 845.
Rengade (E.), Bildungswärmen der Alkalioxyde 846.
Jufereff (W.), Leitvermögen von Eisenchlorid und Eisenchlorürlösungen und Struktur des Chlorids 847.
Just (G.), Autoxydation des in W. gel. Ferrodicarbonats 847.
Ephraim (F.), Alkalidoppelchloride und -bromide des Zn 847.
Kohn (M.), Zerlegung des Quecksilberjodids 848.
Lottermoser (A.) u. Rothe (A.), Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber 848.
Schreinemakers (F. A. H.), Doppelsalze des Kupfersulfats 848.

Digitized by Google

Gutbier (A.) u. Micheler (H.), Oxyde des fünfwertigen Bi 848.

Organische Chemie.

Struve (K.), Molekulargew. des Hexekontans 849.
Marcusson (J.), Verseifung der Fette 849.
Lang (W. R.), Mackey (J. F.) u. Gortner (R. A.), Ester der arsenigen S. 849.
Van Rijn (W.), Glycerinphosphorsäure 849.
Oechsner de Coninck (W.) u. Arzalier (L.), Einw. von l. Körpern auf unl. 850.
François (M.), Monomethylaminmagnesiumdoppelphosphat 850.
Dehn (W. M.), Williams (E.) u. Wilcox (B. B.), Rkk. der Arsine 850.
Löb (W.), Einw. von Zinkcarbonat auf Formaldehydlsgg. 853.
Scheiber (J.), N-Alkylketoxime 854.
Scheiber (J.) u. Brandt (P.), N-Alkylketoxime 854.
Thomae (C.), Einw. des Ammoniaks auf Methyläthylketon 855. — Ketonammoniakverbb. 855.
Schmidt (W. A.), Mumienfettsäuren 855.
Lovén (J. M.), Optisch-aktive Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren 855.
Scholz (A.), Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren 856.
Benary (E.), Chloracetylcyanessigester 857.
Behrend (R.) u. Lohr (F.), Phenylhydrazone der Glucose 860.
Bierry (H.) u. Giaja (J.), Diastatische Zers. der Lactose und Maltose 861.
Tafel (J.) u. Mayer (R.), Hydrolyse von Xanthinen und Desoxyxanthinen 861.
Wedekind (E.) u. Paschke (F.), Mechanismus der Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze und der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze 863.
Hilditch (Th. P.) u. Smiles (S.), Aromatische Selenoniumbasen 863.
Martinsen (H.), Reaktionskinetik der Sulfierung 864.
Obermiller (J.), Acidität der Phenolsulfosäuren 865.
Meyer (K. H.), Halochromie der Chinone 865.
Guerbet (M.), Primäre Alkohole der aromat. Reihe 866.
Herz (W.) u. Dick (H.), Geschwindigkeit der Einw. von Br auf Benzaldehyd 866.
Kunckell (F.), 1-Chloracetyl-m-chlortoluol und Dinitrochlortoluylsäuren 867.
Bougault (J.), Gemischte Anhydride von organ. SS. 867.
Cousin (H.) u. Hérissey (H.), Oxydation des Isoeugenols. Dehydrodiisoeugenol 868.
Meldrum (A. N.) u. Perkin jun. (W. H.), Cis- und trans-Modifikationen der 1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure und ihre Umwandlung in 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure 868.
Harries (C.) u. Majima (R.), Terpinen 870.
Glover (W. H.), α-Methylcampher u. Fenchon 872.
Tingle (J. B.) u. Gorsline (E. E.), Claisensche Kondensation 873.
Bielecki (J.) u. Koleniew (A.), Einfluß der Methylgruppen auf die Färbeeigenschaften der basischen Triphenylmethanfarbstoffe 876.
Homer (A.) u. Purvis (J. E.), Absorptionsspektren von KW-stoffen, die aus den Prodd. der Einw. von Aluminiumchlorid auf Naphthalin isoliert wurden 878.
Bertrand (G.) und Weisweiller (G.), Vicianin 878.
Lieber (D.), Indolinone 879.
Weitzner (E.), Dimethylglykolurile u. β-Methylhydantoin 879.
Fromm (E.), Weller (A.) u. Baumhauer (H.), Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen 880.
Mills (W. H.) u. Widdows (S. T.), Benzolaso-2-pyridon 883.
Scholtz (M.), Eisendoppelsalze der Alkaloide 885.
Hilditch (Th. P.), Optisch-aktive Salze von Säuren mit benachbarten ungesättigten Gruppen 885.
Behrend (R.) u. Beer (K.), Trioxydihydromethyluracil 886.

Physiologische Chemie.

Rosing (M. S.), Zucker- und Stärkegehalt in den Schließzellen offener und geschlossener Spaltöffnungen 886.
Power (F. B.) u. Rogerson (H.), Ipomöa purpurea 887.
Winzheimer (E.), Kawawurzel 888. — Identität von Methysticol und Piperonylenaceton 889.
Störmer, Krankheiten der Zuckerrübe 890.
Krüger (W.), Kaliaufnahme durch die Pflanzen 890.
Palladin (W.), Verbreitung der Atmungschromogene bei den Pflanzen 890. — B. der Atmungschromogene in den Pflanzen 891.
Händel, Komplementbindung durch hämolytische Ambozeptoren bei 0° 891.
Neufeld (F.) u. Händel, Blutlösende Gifte, taurocholsaures Na etc. 891.
Hirokawa (W.), Osmot. Druck des Nierenparenchyms 892.
Jochmann (G.) u. Lockemann (G.), Proteolytisches Leukocytenferment 892.
Fröhlich (A.) u. Loewi (O.), Wirkung der Nitrite und des Atropins auf das autonome Nervensystem 893. — Vasokonstriktorische Fasern in der Chorda tympani 893.
Porges (O.) u. Přibram (E.), Einfluß des Ca auf die Diurese 894.
Jonescu (D.) und Loewi (O.), Spezifische Nierenwirkung der Digitaliskörper 894.
Wedemann (W.), Toxikologische Versa. mit Atoxyl an zahmen Ratten 894.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Schroeder (E. C.) und Cotton (W. E.), Tuberkelbazillen in der Butter 894.
Moussu u. Goupil, Immunisierende Wirkung der chlorierten Derivate von Bakterien 895.

Digitized by Google

Bredemann (G.), Regeneration der Fähigkeit zur Assimilation von freiem N des Bac. amylobacter A. M. et Bredemann etc. 895.
Lubenau (C.), Säurebildung der Diphtheriebazillen 895.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Schneider (H.), Desinfektionswert der drei Kresolisomeren in Gemischen mit Seife 896.
Uhlenhuth u. Xylander, Antiformin 896.
Porges (O.) u. Pfibram (E.), Phosphorvergiftung 897.
Beythien (A.), Wassergehalt der Margarine 897. — Kennzeichnung von Marmeladen Fruchtsäften etc. 899.
Buttenberg (P.), Wassergehalt der Margarine 897. — Borsäurefreie Krabbenkonserven 898.
Lewkowitsch (J.), Ochoco-Fett 898.
Berg (R.), Bienenwachs 898.
Gorini (C.), Granakäse 898.
Schmidt (W. A.), Fleischsaft Puro 898.
Rupp (G.), V. von As in Marmeladen 899.
Härtel (F.), Marmeladen 899.

Medizinische Chemie.

Bordas (F.), Radiographie in der gerichtlichen Medizin 899.
Loewi (O.) u. Neubauer (E.), Phlorrhizindiurese 899.
Loewi (O.), Funktion des Pankreas u. ihre Beziehung zum Diabetes mellitus 900.
Salmon (P.), Acetylatoxyl in der Schlafkrankheit 900.
Bauer (K.), Chem. Nachweis der degenerativen Nervenkrankheiten 900.
Pflüger (E.), Durch Resektion des Duodenums bedingte Glykosurien 901.
Bleibtreu (L.), Beziehung von Fettgewebenekrosen und Arteriosklerose zum Diabetes mellitus 901.

Pharmazeutische Chemie.

Blatz (F.), Wasseraufnahmefähige Vaselinesalben 901.
Astolfoni (G.), Therapeutischer Wert des Almateins 901.
Frerichs (G.), Pyrenoltabletten 902. — Arhovinkapseln 902.
Zernik (F.), Hydropyrin 902.
Dott (D. B.), Chrysarobin 902.
Kühl, Liquor Aluminii subacetici 902.

Analytische Chemie.

Constam (E. J.) Best. der Verbrennungswärme von Steinkohlen 902.
Phelps (I. K.) u. Weed (L. H.), Organ. SS. und Säureanhydride als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie und Acidimetrie 902. — Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsentrioxyd und Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie 903.
Orthey (M.), Best. des S in Eisen und Stahl 903.
Padé (L.), Best. der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln, und besonders in Gelatine 904.
Hepburn (J. S.), Modifikationen der Kjehldahlschen Methode zur Best. des N 905.
Browning (Ph. E.) u. Palmer (H. E.), Best. des Ce in Ggw. anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanid 905.
Gooch (F. A.) u. Weed (L. H.), Best. von Cr als Silberchromat 905.
Edgar (G.), Best. von Fe und Vd nebeneinander 905.
Hüne, Biologischer Eiweißnachweis im Fettgewebe etc. 906.
Fiehe (J.), Unterscheidung von Kunst- und Naturhonigen 906.
Mai (C.) u. Rothenfußer (S.), Refraktometr. Nachweis von Wasserzusatz zur Milch 907.
Baier (E.) u. Neumann (P.), Nachweis und Beurteilung von Zuckerkalkzusatz zu Milch und Rahm 907.
Rothenfußer (S.), Nachweis von Fermenten 908.
Siegfeld (M.), Veränderungen des Milchfettes bei der acidbutyrometrischen Best. nach Gerber 909.
Uhlenhuth, Weidanz (O.) u. Angeloff, Biologischer Nachweis der Herkunft von Blut in blutsaugenden Insekten 910.
Bömer (A.), Wiederaufgefrischte Butter 910.
Fendler (G.), Nachweis von Cocosfett und Schweinefett 911.
Pozzi-Escot (E.), Best. der fixen und flüchtigen SS. im Wein 912.
Dutoit (P.) u. Duboux (M.), Physikalisch-chemische Analyse der Weine 912.
Favrel (G.), Best. der S. in Wein 913.
Windisch (K.), Extraktbest. im Essig 913.
Franke (M.), Best. des Morphins, Kodeins und Narkotins im Opium 914.
Lemaire (P.), Farbenreaktion des Alypins etc. 914.
Chapin (R. M.), Analyse von Steinkohlenteerkreosotbädern u. von Kresylsäurebädern für die Behandlung der Schafräude 914.

Technische Chemie.

Emmrich, Hyros-Raksches Verfahren 915.
Lesley (R. W.), Zement 915.
Hoffmann (R.), Metallhüttenwesen 916.
Osann (B.), Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen 916.
Mathesius (W.), Zus. der Hochofenschlacke 916.
Belloc (G.), Okkludiertes Gas in Nickelstahl 917.
Herzfeld, Ursachen der Melassebildung 917.
v. Lippmann, Affinierbarkeit des Rohzuckers 918.
Holde, Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in A. und Hydrolyse des palmitinsauren Na 918.
Niemeyer (E.), Protamol als Schlicht- und Appreturmittel 918.
Gavard (C.), Indigo in der Wollechtfärberei 918.

Digitized by Google

Berninger (A.) u. Edler (R.), Bogenlampenkohlen 918.

Patente.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), CC-dialkylierte Barbitursäuren 919*. — Basische Reduktionsprodd. aus 3,4-Dioxyphenylglyoxim und 3,4-Dioxyphenylalkylglyoximen 919*.

Siemens & Halske, Glühkörper aus Wolframmetall 919*.

Dreyfus (Ch.) u. The Clayton Aniline Co. lim., Indigo 920*.

Wegelin (G.), Ruß 320*.

Namenregister.

Angeloff 910.
Arsalier, L. 850.
Astolfoni, G. 901.
Baier, E. 907.
Bauer, K. 900.
Baumhauer, H. 881. 883.
Becquerel, J. 843.
Beer, K. 886.
Behrend, R. 860. 886.
Belloc, G. 917.
Benary, E. 857.
Berg, R. 898.
Berninger, A. 918.
Bertrand, G. 878.
Beythien, A. 897. 899.
Bielecki, J. 876.
Bierry, H. 861.
Bilts, H. 845.
Blackman, Ph. 841.
Blats, F. 901.
Bleibtreu, L. 901.
Bömer, A. 910.
Bordas, F. 899.
Bougault, J. 867.
Brandt, P. 854.
Bredemann, G. 895.
Browning, Ph. E. 905.
Buttenberg, P. 897. 898.
Chapin, R. M. 914.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 919.
Constam, E. J. 902.
Cotton, W. E. 894.
Cousin, H. 868.
Dehn, W. M. 850.
Dick, H. 866.
Doermer, L. 843.
Dott, D. B. 902.
Dreyfus, Ch. 920.
Duboux, M. 912.
Dutoit, P. 912.
Edgar, G. 905.
Edler, R. 918.
Emmrich 915.
Ephraim, F. 847.
Favrel, G. 913.
Fendler, G. 911.
Fiehe, J. 906.
François, M. 850.
Franke, M. 914.
Frerichs, G. 902.
Fröhlich, A. 893.
Fromm, E. 880.
Gavard, C. 918.
Gisja, J. 861.
Giran, H. 845.
Glover, W. H. 872.
Gooch, F. A. 905.
Gorini, C. 898.
Goraline, E. E. 873.
Gortner, R. A. 849.
Goupil 895.
Guerbet, M. 866.
Gutbier, A. 848.
Händel 891.
Härtel, F. 899.
Harries, C. 870.
Hepburn, J. S. 905.
Hérissey, H. 868.
Herz, W. 866.
Herzfeld 917.
Hilditch, Th. P. 863. 885.
Hirokawa, W. 892.
Hoffmann, R. 916.
Holde 918.
Homer, A. 878.
Hüne 906.
Jochmann, G. 892.
Jonescu, D. 894.
Jufereff, W. 846.
Just, G. 847.
Kohn, M. 848.
Koleniew, A. 876.
Krüger, W. 890.
Kühl 902.
Kunckell, F. 867.
Lang, W. R. 849.
Lemaire, P. 914.
Lesley, R. W. 915.
Lewkowitsch, J. 898.
Lieber, D. 879.
v. Lippmann 918.
Lockemann, G. 892.
Löb, W. 853.
Loewi, O. 893. 894. 899. 900.
Lohr, F. 860.
Lottermoser, A. 848.
Lovén, J. M. 855.
Lubenau, C. 895.
Lüppo-Cramer 843.
Mackey, J. F. 849.
Mai, C. 907.
Majima, R. 870.
Marcusson, J. 849.
Mathesius, W. 916.
Martinsen, H. 864.
Mayer, R. 861.
Meldrum, A. N. 868.
Meyer, K. H. 865.
Micheler, H. 848.
Mills, W. H. 883.
Moussu 895.
Niemeyer, E. 918.
Neubauer, E. 899.
Neufeld, F. 891.
Neumann, P. 907.
Obermiller, J. 865.
Oechsner de Coninck W. 850.
Orthey, M. 903.
Osann, B. 916.
Ostwald, Wo. 842.
Padé, L. 904.
Palladin, W. 890. 891.
Palmer, H. E. 905.
Pascal, P. 842.
Paschke, F. 863.
Perkin jun., W. H. 868.
Pflüger, E. 901.
Phelps, I. K. 902. 903.
Pohl, R. 844.
Porges, O. 894. 897.
Power, F. P. 887.
Pozzi-Escot, E. 912.
Přibram, E. 894. 897.
Purvis, J. E. 878.
Raffo, M. 844.
Rengade, E. 846.
Rogerson, H. 887.
Rosing, M. S. 886.
Roth, W. A. 844.
Rothe, A. 848.
Rothenfußer, S. 907. 908.
Rupp, G. 898.
Salmon, P. 900.
Scheiber, J. 854.
Schmidt, W. A. 855. 898.
Schneider, H. 896.
Scholtz, M. 885.
Scholz, A. 856.
Schreinemakers, F. A. H. 848.
Schroeder, E. C. 894.
Siegfeld, M. 909.
Siemens & Halske 919.
Smiles, S. 863.
Störmer 890.
Struve, K. 849.
Tafel, J. 861.
The Clayton Aniline Co. lim. 920.
Thomae, C. 855.
Tingle, J. B. 873.
Topp 846.
Uhlenhuth 896. 910.
Van Rijn, W. 849.
Wedekind, E. 863.
Wedemann, W. 894.
Weed, L. H. 902. 903. 905.
Wegelin, G. 920.
Weidanz, O. 910.
von Weimarn, P. 841.
Weisweiller, G. 878.
Weitzner, E. 879.
Weller, A. 880. 883.
Widdows, S. T. 883.
Wilcox, B. B. 852.
Williams, E. 850.
Windisch, K. 913.
Winzheimer, E. 888. 889.
Wülfing 846.
Xylander 896.
Zernik, F. 902.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 10. 9. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philip Blackman, *Eine einfache Methode der Dampfdichtebestimmung.* Das Prinzip der im Original durch Fig. erläuterten Methode ist folgendes. Eine gewogene Substanzmenge wird in einem geschlossenen Gefäß von bekanntem Rauminhalt über ihre Verdampfungstemperatur erhitzt u. der alsdann im Gefäß herrschende Druck abgelesen. Letzteres geschieht mittels eines im Gefäß befindlichen Manometers in Gestalt einer länglichen, einseitig zugeschmolzenen Capillare, die außen mit einer Skala versehen ist, u. in deren offenes Ende ein kurzer Quecksilberfaden eingeführt wurde; die Strecke, um welche der Faden durch den herrschenden Druck gegen das geschlossene Ende der Capillare hingepreßt wird, ist ein Maß für den Druck. — Zur Ausführung der Best. bringt man das Manometer in ein Einschmelzrohr, zieht das offene Rohrende zu einer engen Öffnung aus, führt die abgewogene Substanz in einem HOFMANNschen Wägegläschen ein und bestimmt Temperatur u. Lage des Hg-Fadens. Alsdann wird das Rohr zugeschmolzen, in einem Heizmantel auf bestimmte Temperatur gebracht und das Manometer wieder abgelesen. Hierauf läßt man abkühlen, öffnet das Einschmelzrohr und bestimmt seinen Inhalt, indem man aus einer Bürette W. einfließen läßt. Zur Berechnung der DD. aus den gewonnenen Daten leitet Vf. eine Formel ab; viele angeführte Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode. Die Versuchsdauer ist ca. 45 Min. Es ist nötig, daß die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit bedeutend höher ist als die der untersuchten Substanz, da diese unter fortwährend steigendem Druck verdampfen muß. Vor Öffnen des Einschmelzrohres kann man zur Kontrolle das Erhitzen in einer anderen Heizflüssigkeit wiederholen. Auch dieser App. läßt sich mit Vorteil verwenden zur Best. der Gewichtsanteile eines Gemisches von Substanzen, deren Dampfdichten bekannt sind, oder zur Ermittlung von Verunreinigungen. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 48—53. 9/6. London E. HACKNEY Technical Inst.) JOST.

P. von Weimarn, *Eine Modifikation der Wo. Ostwaldschen Systematik der Kolloide.* (Cf. Vf., S. 126 u. 130; OSTWALD, Ztschr. f. Chem. u. Indust. der Kolloide **1**. 291; C. **1907**. II. 120.) Vf. gibt folgende *Einteilung der dispersen Systeme* (der Ausdruck „kolloid" wird vermieden, weil er nach Vf. seinen ursprünglichen Sinn ganz verloren hat):

I. molekular disperse (eigentliche disperse) Systeme (Dispersionen):
   1. Lagg. von Elektrolyten (z. B. NaCl),
   2. Lagg. hochmolekularer Verbb. (z. B. Glutin);

II. aggregiert disperse Systeme (Dispersoide):
   3. Suspensoide (z. B. Metallsole; disperse Phase winzige Kryställchen),
   4. Emulsoide (z. B. Fll. im kritischen Gebiet; disperse Phase winzige Tröpfchen).

1. und 2. bilden eine ununterbrochene Reihe; ebenso 3. und 4. (weiche und fl. Krystalle). Bei I. liegt chemische Aggregation der Atome zu Molekülen verschiedener Größe (durch den Lösungsprozeß verursacht), bei II. physikalische Aggre-

Digitized by Google

gation der Moleküle zu Kryställchen, bezw. Tröpfchen vor. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 26—27. Juli. [April.] Petersburg. Chem. Lab. d. Berginstituts.) GROSCHUFF.

Wolfgang Ostwald, *Einige Bemerkungen zur Systematik der Kolloide.* (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 291; C. 1907. II. 120.) Vf. kann der v. WEIMARNschen (cf. S. 126) Zuordnung verdünnter, beim Abkühlen nicht erstarrender Gelatinelsgg. zu den Systemen Fl + F (Fl = flüssig, F = fest) statt Fl + Fl (unter dem Ultramikroskop ist eine Unterscheidung, ob feste oder fl. Partikelchen sich ausscheiden, nicht möglich) und der kons. Gelatinelsgg. zu den echten Lsgg. nicht beistimmen (sind verd. Lsgg. dispers, so müssen die kons. es erst recht sein). — Der gelatinöse („hydrophile") Zustand ist nicht eine Eigentümlichkeit von Stoffen mit hohem Mol.-Gew., sondern ein Resultat physikalisch-chemischer Bedingungen. Daraus, daß die VON WEIMARNschen Gallerten Systeme Fl + (F + Fl) sind (disperse Phase zusammengesetzt), folgt noch nicht, daß alle Gallerten so beschaffen sind. — Vf. scheint es vorteilhaft, den Ausdruck „Kolloid" (s. vorsteh. Ref.) noch beizubehalten, da es keinerlei theoretische Voraussetzungen enthält. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 28—30. Juli.) GROSCHUFF.

P. Pascal, *Bemerkungen über die magnetische Empfindlichkeit der Lösungen.* (Forts. von S. 578.) Auf Grund seiner Versuchsergebnisse hat Vf. folgende Regel aufgestellt. Jedesmal, wenn in einer wss. Lsg. das Metallion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder eine kolloidale Verb. übergeht, beobachtet man eine Abnahme der den Diamagnetismus des W. übersteigenden magnetischen oder diamagnetischen Eigenschaften des einfachen Metallions. Es kann sogar eine Umkehrung des Magnetismus eintreten. Diese Erscheinungen treten ebenfalls auf, wenn das Metall von einem komplexen Ion in ein anderes noch komplexeres übergeht. — Wenn diese Regel allgemein gültig ist, kann sie dazu dienen, die Komplexität von Verbb. des gleichen Typus zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen.

Die von WIEDEMANN (Pogg. Ann. 125. 1 und 177) untersuchten Fälle folgen sämtlich dieser Regel, ebenso die nachstehenden, vom Vf. erhaltenen Resultate, die magnetische Empfindlichkeit des W. = $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$, diejenige des luftleeren Raumes = 0 gesetzt. *Ferrosalze*, 2,01 g Fe im l: $Fe_4(CN)_{12}K_8$: $-7{,}6 \cdot 10^{-7}$, $Fe_3(PO_3)_{12}Na_6$: $-3{,}56 \cdot 10^{-7}$, $Fe_2(C_2O_4)_6Na_6$: $-3{,}14 \cdot 10^{-7}$, $Fe_2(P_2O_7)_3Na_8$: $-2{,}95 \cdot 10^{-7}$, $FeSO_4$: $-1{,}28 \cdot 10^{-7}$. Die scheinbare Ausnahme des $FeCl_2$ von der Regel (l. c.) erklärt sich nach WIEDEMANN vollständig durch die Hydrolyse der Lsg. — *Kobaltsalze*, 5,9 g Co im l: $CoCl_2$, $CoCl_2 + n\,NH_3$ und $Co_2P_2O_7$, gel. in $Na_4P_2O_7$: $+3{,}12 \cdot 10^{-7}$, $CoCl_2$, geblaut durch n HCl: $+2{,}30 \cdot 10^{-7}$, Luteokobaltichlorid: $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$. — *Chromsalze*, 5,2 g Cr im l: Violetter Alaun: $-1{,}1 \cdot 10^{-7}$, grüner, komplexer Alaun: $-1{,}25 \cdot 10^{-7}$, CrO_3: $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$. — *Kupfersalze*, 10,9 g paramagnetisches Cu im l: $CuSO_4$: $-4{,}7 \cdot 10^{-7}$; wird die Lsg. durch Glycerin oder NH_3 komplex gemacht, so gelangt man zu den Werten $-5{,}87 \cdot 10^{-7}$, bezw. $-6{,}16 \cdot 10^{-7}$. — *Quecksilbersalze*, 19 g diamagnetisches Hg im l; $HgCl_2$ u. $Hg(CN)_2$: $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$, nicht komplexes $HgCl_2 \cdot 2KCl$: $-7{,}5 \cdot 10^{-7}$, komplexes Jodmercurat, HgJ_4K_2: $-5{,}65 \cdot 10^{-7}$.

Um die Oxydationsgeschwindigkeit der komplexen Ferrosalze kennen zu lernen, jagte Vf. durch die 0° k., 19,9 g Fe im l enthaltende Lsg. einen Luftstrom von 1,5 l pro Minute hindurch u. erhielt dabei Werte — nach 18 Minuten wurden 1 g Ferropyrophosphat, 0,76 g Ferrooxalat und 0,106 g Ferrometaphosphat oxydiert —, die im umgekehrten Verhältnis zur magnetischen Empfindlichkeit, d. i. zur Komplexität, standen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 242—44. [27/7.*] 366. [10/8.*].) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

Lüppo-Cramer, *Über das Silbergel in den photographischen Schichten.* (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 227. 353; **2**. 103. 171; C. **1907**. I. 1098; II. 418; **1908**. I. 93.) Während in den Auskopierschichten die kolloiden Sole des Silbers vorliegen, findet sich bei normaler Entw. der Negative das reduzierte Metall als Gel vor, wofür die schwarze Farbe des Negativsilbers und seine starke Adsorptionsfähigkeit spricht [cf. Vf., Kolloidchemie u. Photographie, Dresden 1908 (Verlag STEINKOPFF) S. 108]. Vf. hat die Verss. von LIESEGANG (Photochemische Studien, Düsseldorf 1895, S. 28) über das metallische Silber wiederholt u. ergänzt. *Silbernitrat* gibt bei der Reduktion mit Pyrogallol und Soda ein rein schwarzes, langsam sich absetzendes Ag („A-Form"), welches durch kons. Sublimatlsg. sofort ausgebleicht wurde, durch Pyrogallol allein ein rasch sich absetzendes, fast weiß gefärbtes Ag („B-Form"), welches durch Sublimat dunkel gefärbt wird. Ebenso geben alle alkal. Entwickler, ferner Gallussäure und Orthoamidophenol ohne Alkali schwarzes Eisenvitriol, Hydrochinon, Metol ohne Alkali weißes Ag. Bei Ggw. von Sulfit liefern die organischen Entwickler, sowie Eisenoxalat, graues, sich leicht absetzendes Ag (Zwischenstufe zwischen A- und B-Form), welches durch Sublimat sofort dunkel gefärbt wird und dann erst nach mehreren Stunden, und meist nur gering, ausgebleicht wird. Das nach der CAREY LEAschen Dextrinmethode gewonnene Silbersol und -gel verhält sich gegen Sublimat wie schwarzes Ag (B. von AgCl). Ausgefälltes *Silberbromid* verhält sich, wenn man dem Entwickler ein Lösungsmittel für AgBr zufügt, ebenso wie $AgNO_3$, andernfalls ist der Vorgang komplizierter. — Das durch Metol oder Eisenoxalat aus Bromsilberkollodium (ALBERTS Emulsion) erhaltene, sehr helle Ag wird durch Sublimat zuerst stark dunkel gefärbt und bleicht dann langsam aus; Kollodium besitzt offenbar eine viel geringere Schutzwrkg. gegen das Zusammentreten der Silberteilchen zu gröberen Komplexen als Gelatine. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 33—36. Juli. Frankfurt a/M. Wissensch. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER, A.-G.) GROSCHUFF.

L. Doermer, *Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme.* Um zu zeigen, daß freie Salpetersäure beim starken Erhitzen unter Abgabe von freiem O zerfällt, benutzt Vf. ein Reagensrohr aus dünnem Jenenser Glas, das mittels eines Gummistopfens oder paraffinierten Korkes mit einem dünnen, 30—35 cm langen, 1—2 mm weiten Rohr einer langstieligen gewöhnlichen Tonpfeife verbunden ist. Zur Ausführung erhitzt man das Tonrohr mit einem Vierbrenner, das Reagensrohr vorsichtig mit einem gewöhnlichen u. fängt die entwickelten Gase unter Wasser auf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 252. Juli. Hamburg.) BUSCH.

Jean Becquerel, *Über die Dispersion des magnetischen Drehungsvermögens in der Reihe der Absorptionsbanden von seltenen Erden. Bemerkungen über den Inhalt einiger neuer Mitteilungen von R. W. Wood und G. J. Elias.* Über die Veränderungen des magnetischen Drehungsvermögens in der Reihe von Absorptionsbanden liegt eine Reihe von Unterss. vor, darunter neuerdings solche von WOOD (Philos. Magazine [6] **15**. 270; C. **1908**. I. 927) und ELIAS (Philos. Magazine [6] **15**. 538; C. **1908**. I. 1667). Der Vf. rekapituliert seine eigenen Unterss. über die Absorption von Krystallen der seltenen Erden und den Einfluß des Magnetfeldes auf das Drehungsvermögen bei tiefen Temperaturen (vgl. mehrere Arbeiten C. r. d. l'Acad. des sciences **146**; C. **1908**. I. und früher). Die Erscheinungen lassen sich durch die auf den HALL-Effekt basierende Theorie unter Annahme freier positiver und negativer Elektronen befriedigend erklären. Auf die Einzelheiten kann im Ref. nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] **16**. 153—61. Juli. [23/4.].) SACKUR.

Digitized by Google

Robert Pohl, *Der monomolekulare Reaktionsverlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung.* Die Ergebnisse von LE BLANC über diesen Gegenstand (S. 377) sind im wesentlichen schon vom Vf. früher erhalten worden (Ann. der Physik [4] **21**. 879; C. **1907**. I. 930). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 439. 7/8. [Juli.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. A. Roth, *Die Dichte und Schmelzwärme des Eises und die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wässerigen Lösungen.* Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lagg. ist relativ wenig genau bekannt, weil die Schmelzwärme des Eises mit Unsicherheit behaftet ist (79—80 cal.). Um Beatst. mit dem Eiscalorimeter für die Berechnung der Schmelzwärme nutzbar zu machen, muß die D. des schmelzenden Eises genau bekannt sein. Die Angaben über die D. des Eises divergieren sehr stark. A. W. SMITH hat die Schmelzwärme des Eises 1903 direkt und genau im elektrischen Maß bestimmt, sein Wert ist nach unwichtigen Korrekturen 79,72 cal_{15}, BOGOJAWLENSKIS Beatst. (Schr. d. Dorp. Naturf. Ges. **13**. 1; C. **1905**. II. 945) führen zu dem Wert 79,61 cal_{15}. A. A. NOYES' und SAMMETs gelegentliche Best. (Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 520; C. **1903**. I. 1332) ist kein sehr großes Gewicht beizulegen. Die $D._4^0$ des Eises wird nach eingehender Diskussion aller seit BUNSEN ausgeführten Beatst. zu **0,9168** angenommen. Die Einzelwerte schwanken von 0,9160—0,9176! 0,9168 entspricht fast genau BUNSENs Zahl. Mit diesem Wert führt BEHNs eiscalorimetrische Arbeit (Ann. der Physik [4] **16**. 653; C. **1905**. I. 1358) zu einer Schmelzwärme von 79,69 cal_{15}, DIETERICIs Arbeit (Ann. der Physik [4] **16**. 593; C. **1905**. I. 1358) zu dem Wert 79,60 cal_{15}. Als Mittelwert wird **79,67** cal_{15} angenommen. Eine Neuberechnung von REGNAULTs Zahlen ist unsicher. Mit den neuesten Zahlen für R und T_0 ergibt sich die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in wss. Lagg. zu **1,858°**. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 441—46. 21/7. [26/4.] Greifswald.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

M. Raffo, *Über kolloiden Schwefel.* Man erhält kolloidalen Schwefel außer nach SOBRERO und SELMI leicht und in großen Mengen, wenn man eine kons. Lag. von *Natriumthiosulfat* in kalt gehaltene Schwefelsäure (D. 1,84) tröpfelt. Bei der Einw. von $Na_2S_2O_3$ auf H_2SO_4 bildet sich nämlich unterschweflige Säure, die sich einerseits nach $H_2S_2O_3 = SO_2 + H_2O + S\sigma$ (unlöslicher S), andererseits nach $2H_2S_2O_3 = 2H_2S + 2SO_2$ zers. (Licht begünstigt ihre Zers.). H_2S und SO_2 setzen sich dann zu kolloidalem S nach WACKENRODER um: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Zur Darst. läßt man tropfenweise unter Schütteln eine Lag. von 50 g reinem, kryst. $Na_2S_2O_3$ in 30 ccm W. in 70 g H_2SO_4 (D. 1,84), die in k. W. steht, laufen, gießt 30 ccm W. zu, schüttelt, erwärmt 10 Minuten auf 80°, filtriert durch Glaswolle, läßt 12 Stdn. an einem kühlen Ort stehen und wiederholt das Erwärmen und Filtrieren, bis der gesamte unl. S entfernt ist. Man erhält so eine trübe, gelblichweiße M., welche erwärmt eine klare, lichtgelbe Fl. gibt. Man läßt den S durch Erkälten sich setzen, trennt ihn durch Zentrifugieren, löst ihn in möglichst wenig W., neutralisiert durch Na_2CO_3, wodurch sich der S zum größten Teil wieder setzt, zentrifugiert und erhält ein Sediment von fast reinem, l. Schwefel und eine Fl., die annähernd 1% kolloidalen S und eine bis zu 6% reichende Menge Na_2SO_4 enthält. Der gefällte S löst sich in W. Der Vf. erhielt so auch eine Lag. von 4,58% S und 1,48% Na_2SO_4. Diese Lag. trübte sich nach 30 Minuten und schied den S größtenteils wieder ab. Die weniger S enthaltenden Lagg. (1%) sind beständiger. Reinere Lagg. erhält man durch Dialyse, doch scheiden diese Lagg. bei

Digitized by Google

fortschreitender Klärung immer mehr unl. S ab. Enthält die Fl. kein Na_2SO_4, so enthält sie auch nur Spuren von S. Danach scheint auch für S der kolloide Zustand in reinem W. ausgeschlossen zu sein.

Die so erhaltenen Schwefellsgg. sind im Gegensatz zu den WACKENRODERschen klar, zeigen zusammenziehenden Geschmack, H_2S-artigen Geruch, trüben sich beim Abkühlen und setzen S ab, der sich beim Erwärmen wieder löst, setzen beim Erhitzen zum Sieden einen weißlichen, amorphen, in CS_2 unl. S ab, verlieren beim Erhitzen mit Knochenkohle den S und werden durch Zusatz gewisser Salze (Lsgg. von NaCl, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, K_2SO_4 etc.) gefällt. Die Ndd. lösen sich wieder bei 80° oder beim Verdünnen. Die konz. Lsgg. scheiden im Laufe weniger Stunden amorphen S ab, der mit der Zeit rhombisch und monoklin krystallisiert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 358—60. Juni. [April.] Inst. f. pharmaz. Chemie der Univ. Parma.) BLOCH.

H. Giran, *Neue Untersuchungen über die Phosphorsäurehydrate und die Molekulargewichte.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 285 und 485.) Nachzutragen ist folgendes. Das vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 711; C. **1902**. I. 970) als Mononatriumdiorthophosphat bezeichnete Salz ist in Wirklichkeit das wahre *Mononatriumorthophosphat*, $NaO \cdot P(OH)_2O_2P(OH)_2$. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 565—74. August.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Biltz, *Über „krystallisiertes Bor"*. *I.* Veranlaßt durch KÜHNE DRP. 147871; C. **1904**. I. 64) hat Vf. das „krystallisierte Bor", über das wir nur unvollkommene Kenntnis besitzen, neu untersucht. Nach KÜHNE gewinnt man Si und B in Krystallen durch aluminothermisches Abbrennen ihrer Oxyde mit Al und S. In der Tat ergibt sich hierbei ein sehr reines Si in guter Ausbeute; für Bor hingegen ist die Vorschrift wenig präzis. Entgegen den Angaben des Patentes sind die Borkrystalle, ebenso wie beim Si, in dem geschmolzenen Al vorhanden; beim Arbeiten nach der Vorschrift bleibt jedoch schließlich nur krystallisiertes Al_2O_3 (Korund) zurück. Bei der Umsetzung von Bortrioxyd mit Al bildet sich zunächst amorphes B, das sich zum Teil im überschüssigen Al löst und beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Durch Vermehrung der Al-Menge, bezw. Herabsetzung der Schwefelmenge auf das eben erforderliche Maß läßt sich ein größerer Al-Regulus erzielen, der beim Auflösen in HCl die gesuchten Krystalle liefert. Am zweckmäßigsten mischt man 50 g Bortrioxyd, 75 g S und 100 g Al-Gries im Schamottetiegel und entzündet durch Mg-Band oder -Pulver. Die Schmelze, die sich durch Abschlagen des Tiegels leicht gewinnen läßt, zers. man mit W., liest die Al-Kugeln heraus, reinigt sie sorgfältig und behandelt mit konz. HCl. Schließlich erwärmt man die zurückgebliebene schwere, schwarze, glänzende Krystallmasse mit HF und läßt dann noch mehrere Tage mit w., verd. HCl stehen.

Um größere Mengen der schwarzen Krystalle auf einmal zu erhalten, muß man das Mischungsverhältnis ändern, da sonst wenig oder gar kein Al-Regulus gebildet wird. Wahrscheinlich entsteht bei der höheren Versuchstemperatur ein schwefelärmeres Aluminiumsulfid; dafür spricht die Beobachtung, daß die erhaltenen Schlacken sich mit W. viel langsamer umsetzen. Dementsprechend muß für Verss. im größeren Maßstabe verhältnismäßig weniger S u. mehr Al verwendet werden. Ein Gemisch von 250 g B_2O_3, 250 g S und 600 g Al lieferte 27 g schwarze Krystalle; die auf B_2O_3 berechnete Ausbeute ist jedoch stets geringer als bei kleinen Verss.; auch sind die erzielten Krystalle nicht größer. — Diese Krystalle sind identisch mit der schwarzen Modifikation des „krystallisierten Bors" (WÖHLER, DEVILLE, LIEBIGs Ann. **101**. 113. 347; **105**. 68), die als elementares Bor aufgefaßt worden sind, das durch eine isomorphe Beimengung von C, bezw. Al verunreinigt ist. Wie WÖHLER

Digitized by Google

und DEVILLE beobachteten auch andere Forscher das Auftreten von braunen oder gelben, durchsichtigen Krystallen neben den schwarzen; nach HOPPE bilden sich erstere indessen nur in Ggw. von C. Eine genaue Feststellung der Krystallform gelang in keinem Falle.

Die krystallographische Unters. der vom Vf. aluminothermisch gewonnenen Krystalle wurde von **Wülfing** ausgeführt. Sorgfältig hergestellte Präparate sind außerordentlich rein und einheitlich. Bei der Fraktionierung nach der D. mit THOULETscher Lsg. oder mit Methylenjodidmischungen ergab sich, daß fast die gesamte M. dieselbe D. besaß. Zum Beispiel lieferten 6,5 g Rohprod. 6,1 g mit der $D.^{18}_4$ 2,554 ± 0,005; denselben Wert gaben ausgesuchte Stücke eines älteren Präparates. Die Einheitlichkeit der verschiedenen Anteile desselben Präparates u. die Beobachtung, daß bei verschiedenen Darstst. aus wechselnd zusammengesetzten Gemischen völlig identische Krystalle erhalten wurden, die mit den früher von HAMPE und anderen dargestellten gleich waren, ließ auf einen einheitlichen Stoff schließen. — Meist sind die Krystalle $^1/_4$—2 (— 4) mm groß und undurchsichtig schwarz mit starkem, an Hämatit erinnerndem Glanz; Blättchen von Dünnschliffdicke sind im durchfallenden Licht bei starker Beleuchtung tief dunkelrot bis gelbrot. Solche Blättchen zeigen häufig scharfen, hexagonalen Umriß; dickere Krystalle können wenig verzerrten Oktaedern gleichen, indessen ist ein tafelförmiger Typus vorherrschend, bei dem zwei der scheinbaren Oktaederflächen größer ausgebildet sind. Das gleiche Resultat ergab die Unters. von Krystallen, die von anderen Forschern herrührten; sie gehören dem rhombischen, möglicherweise monoklinen System an.

Bei früheren Unterss. war der Borwert stets nur aus der Differenz gegen 100% abgeleitet worden; eine vollständige Analyse war deshalb um so mehr erforderlich; sie wurde in Gemeinschaft mit **Topp** ausgeführt. Nach der Schwebemethode wurden die Präparate zunächst von geringen Beimengungen befreit (SIMON). — Zur Al-Best. kochte man die Substanz in 4 Tln. konz. HNO_3 + 1 Tl. W. mehrere Stdn.; eine geringe Menge ungelöst bleibendes schwarzes, krystallinisches Pulver löst sich auch nicht in HNO_3 bei 150°; sie wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht. Die HNO_3-Lsg. wurde eingedampft, durch mehrfaches Abrauchen mit HCl-haltigem Methylalkohol völlig von Borsäure befreit und auf Al analysiert. — Für die gewichtsanalytische Borbest. benutzte man die MOISSANsche Anordnung der Methode von GOOCH, die für diese Zwecke besonders zu empfehlen ist. Man löst die Substanz in HNO_3, dampft im Fraktionierkolben bei 140—150° ein u. läßt noch mehrfach Methylalkohol (+ HNO_3) vom Rückstand überdestillieren. Das Borsäureübertreiben ist beendet, wenn ein mittels Capillare in die Flamme geblasener Tropfen des Destillats diese nicht mehr grün färbt. Hierauf konzentriert man das mit NH_3 neutralisierte Destillat im Vakuum über H_2SO_4, tropft es auf gewogenes u. danach mit W. abgelöschtes CaO und glüht unter Einleiten von O_2 in den Tiegel; die Gewichtszunahme gibt die Menge B_2O_3 an. — Im Mittel wurden 63,7% B u. 17,1% Al festgestellt, wodurch die HAMPEschen Analysen aufs beste bestätigt werden; es liegt also in den schwarzen Krystallen, wie HAMPE festgestellt hatte, ein *Aluminiumborid*, AlB_{12}, vor. — Die aluminothermische Darstellungsmethode ist den früheren Verff. vorzuziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2634—45. 25/7. [11/7.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Etienne Rengade, *Untersuchungen über die Bildungswärmen der Alkalioxyde.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. I. 1144.) Nachzutragen ist, daß die *Lösungswärme des Rubidiums* bei 17,5° und konstantem Druck jetzt zu 47,25 Cal. angegeben wird. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 540—53. August.) DÜSTERBEHN.

Wladimir Jufereff, *Leitvermögen von Eisenchlorid und Eisenchlorürlösungen*

Digitized by Google

und Struktur des Chlorids. Vf. knüpft an die Verss. W. SPRINGS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **34**. 255—68; C. **97**. II. 1136) an, der die Ansicht vertreten hat, daß Eisenchlorid die Strukturformel $Fe_2Cl_4 \cdot Cl_2$ habe und demgemäß in wss. Lsg. so zerfalle. Er mißt die Leitfähigkeit bei 25° für Eisenchlorür und Eisenchlorid von konz. Lsgg. mit zunehmenden Verdünnungen und findet beide bis zur Verdünnung 1,7 l zusammenlaufend, bei 3,6 auseinander gehend, indem die des $FeCl_2$ sich scharf erhebt und ähnlich der von NaCl verläuft. Die des $FeCl_3$ verläuft allmählich ansteigend, was auf eine regelmäßige Zus. deutet. Dies legt Vf. als Bestätigung der Anschauung SPRINGS aus, besonders, da die B. des blauen Nd. mit $K_4Fe(CN)_6$ und dessen Ausbleiben mit der gleichen Verdünnung beginnt, bei welcher Vf. die Krümmung in der Kurve des $FeCl_2$ beobachtet hat. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 82—86. 8/7. [14/5.] Lüttich. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

G. Just, *Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrodicarbonats.* Bei der Diskussion der bisher angestellten kinetischen Unterss. von Autoxydationen findet der Vf., daß kein einziger Fall so weit verfolgt worden ist, daß die Wirksamkeit aller den Oxydationsvorgang beeinflussender Faktoren ermittelt worden wäre. Bei der Suche nach einem Beispiel, das einen guten Überblick über den Oxydationsverlauf gewährte, erwies sich nur das von BUNTE u. SCHMIDT schon qualitativ erforschte (Ferrodicarbonat) als das übersichtlichste. Im experimentellen Teil beschreibt Vf. die Apparatur, die aus zwei Gasometern mit je einer Zu- u. Ableitung bestand, welche über eine Schlauchpumpe nach PEYTZ und über zwei Trockenflaschen zu dem Reaktionsrundkolben führten. Dieser war durch einen dreifach durchbohrten Stopfen mit einer zu den Gasometern führenden Ableitungsröhre und mit einer weiteren zur Entnahme von Proben dienenden Röhre verschlossen. Die Gasmischungen bestanden aus $CO_2 + N_2$ u. $CO_2 + O_2 + N_2$. Die Herst. von Ferrodicarbonat konstanter Zus. verursachte einige Schwierigkeiten, führte aber schließlich durch Fällung von $FeSO_4$-Lsg. durch Na_2CO_3 unter möglichstem Luftabschluß, längeres Auswaschen des Nd. und Stehenlassen während einiger Tage zu einem konstant l. Präparat. Über den Einfluß der Gasgeschwindigkeit, die Beteiligung des Eisensalzes, des Sauerstoffs, der Kohlensäure an der Rk. und das Ergebnis der Unters. ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3695; C. **1907**. II. 1592) im wesentlichen berichtet worden, weswegen hier nur auf jene Arbeit und das Original verwiesen werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 385 bis 420. [1907.] Karlsruhe. Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochemie d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Fritz Ephraim, *Über Alkalidoppelchloride und -bromide des Zinks.* Kaliumzinkchloride. Außer dem nach MARIGNAC nur allein bestehenden Salz $K_2ZnCl_4 + H_2O$ gelang es, aus $ZnCl_2$ im Überschuß enthaltender Mutterlauge das Salz $KZnCl_3$ in dicken, dem monoklinen System angehörenden Prismen mit ausgeprägter Basis darzustellen. Beide Salze sind wenig ers. an der Luft. — Kaliumzinkbromide. Aus gleichen Teilen KBr + ZnBr + W. entsteht beim Eindampfen die Verb. $KZnBr_3 \cdot 2H_2O$, sechsseitige Tafeln. Verb. $K_2ZnBr_4 \cdot 2H_2O$ entsteht aus berechneten Mengen der Komponenten in haarfeinen, zentimeterlangen Nadeln. Die Verbb. sind nicht hygroskopisch. — Natriumzinkchlorid. Es konnte nur die bekannte Verb. $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ dargestellt werden. — Natriumzinkbromide. Verb. $NaZnBr_3 \cdot H_2O$ wurde aus $^3/_4$ Mol. NaBr + 1 Mol. $ZnBr_2$ erhalten als hygroskopische Schuppen. — Verb. Na_2ZnBr_4 entsteht aus den berechneten Mengen beim Eindampfen in hygroskopischen Nädelchen. — Ammoniumzinkchloride. Die Verbb. $(NH_4)_2ZnCl_4$ und $(NH_4)_3ZnCl_5$ sind erhalten worden. Ammoniumzinkbromide. Außer den bekannten Verbb. $(NH_4)_2ZnBr_4$ u. $(NH_4)_3ZnBr_5$ wurde die Verb. NH_4ZnBr_3 aus den berechneten Mengen in Blättchen erhalten. — Lithiumzinkchloride. Bei Verss.

Digitized by Google

zu deren Darst. erhielt Vf. ein basisches Zinkchlorid $ZnCl_2$, $ZnCl(OH)$ in mkr. sechsseitigen Blättchen. Aus der Mutterlauge entstanden 2—3 mm breite, mehrere cm lange hygroskopische Säulen der Zus. $LiZnCl_3 \cdot 3H_2O$. — Verb. $Li_2ZnCl_4 \cdot 2H_2O$ entstand aus den Komponenten in flachen, hygroskopischen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen. — Aus 6 Mol. LiCl und 1 Mol. $ZnCl_2$ wurde eine sirupöse Fl. der Zus. $Li_2ZnCl_5 \cdot 10H_2O$ erhalten, in der Vf. eine Verb. vermutet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 56—70. 8/7. [9/5.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Moritz Kohn, *Zwei Beobachtungen über die Zerlegung des Quecksilberjodids.* Wie $HgCl_2$ u. $Hg(NO_3)_2$ läßt sich, wie Vf. gefunden hat, auch das schwer zerlegbare Quecksilberjodid durch alkal. Arseniklsgg. völlig zerlegen, so daß das Quecksilber abfiltriert werden kann. Die Lsg. muß ca. 6% NaOH enthalten.

Durch 10 ccm H_2O_2 (3%ig.) in alkal. Lsg. mit ca. 3 g NaOH: 35—45 ccm W. wird 0,2—0,5 HgJ_2 fast völlig zerlegt, so daß metallisches Hg abgeschieden wird, welches nach 2stdg. Stehen gut filtrierbar ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 108—10. 8/7. [13/5.] Wien II. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

A. Lottermoser und **A. Rothe**, *Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges. Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber.* (cf. LOTTERMOSER, Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 359; C. **1908**. I. 2137.) Das *amorphe Jodsilber* wurde in Anlehnung an KÖTHNER u. AEUER (LIEBIGs Ann. **337**. 123; C. **1904**. II. 395) hergestellt, indem mit stark ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. aus einer ammoniakal. KJ-Lsg. die Verb. $(AgNH_3)J$ gefällt, diese zuerst mit W., dann mit HNO_3 jedesmal bis zum Aufhören der NH_3-Rk., zuletzt mit W. unter Schütteln gewaschen wird, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers sich nicht mehr ändert. — Nach einem zweiten Verf. wurde zu einer $^1/_{10}$-n. KJ-Lsg. nur gerade so viel einer $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. gegeben, bis unter heftigem Schütteln Gelbildung eingetreten ist; das Gel wird gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers sich nicht mehr ändert. — Eine vollkommene Befreiung des AgJ von $AgNO_3$ ist in letzterem Falle nicht möglich. Bei aufsteigender $AgNO_3$ stellt sich dagegen das Gleichgewicht schon bei einfachem Umschütteln mit der Hand ein; die Adsorptionsgleichung: $x/m = \beta \cdot c^{1/p}$ erwies sich dabei als gültig. — Die KJ-Adsorption wurde durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit der überstehenden Lsg. studiert. Infolge einer zunehmenden Strukturveränderung des AgJ (wahrscheinlich Kornvergrößerung) gehorcht der Vorgang nicht der Adsorptionsgleichung; die Adsorption zeigt ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum der nebenherlaufenden Hydrosolbildung zusammenfällt. — Weitere Verss. zur Ermittlung des *Peptisationsmaximums von Jodsilber durch verschiedene Salze* bestätigten die Regel, daß positive Hydrosole besonders empfindlich gegen mehrwertige Anionen, negative gegen mehrwertige Kationen sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 31—33. Juli.) GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Über einige Doppelsalze des Kupfersulfats.* An der Hand von Tabellen und Kurventafeln wird das Verhalten der Systeme Wasser-*Kupfersulfat-Lithiumsulfat*, Wasser-*Kupfersulfat-Ammoniumsulfat* u. Wasser-*Kupfersulfat-Kupferchlorid* bei 30° besprochen. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Chemisch Weekblad **5**. 465—72. 27/7. [Mai] Leiden. Anorgan. Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. Gutbier und **H. Micheler**, *Oxyde des fünfwertigen Wismuts.* Durch die Ergebnisse der Arbeit RUFFs über die Fluoride und Oxyde des fünfwertigen Wismuts (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 220; C. **1908**. I. 1151) legen die Vff. die früher er-

Digitized by Google

haltenen Resultate nochmals fest (vgl. z. B. Ztschr. f. anorg. Chem. **50**. 210; C. **1906**. II. 1172). Die Arbeitsergebnisse RUFFs werden bezüglich des hochoxydierten Wismutperoxyds bestätigt, aber die Vff. halten daran fest, daß die braunen bis gelben Ndd., die man aus Lagg. von Bi^V in HF erhalten kann, mit den aus Cl_2 und KOH entstehenden Prodd. nicht zu vergleichen sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 143—45. 8/7. [31/5.] Erlangen. Chem. L. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Karl Struve, *Über das Molekulargewicht des Hexekontans.* Vf. stellt das *Hexekontan* aus Myricyljodid mit staubförmigem Kalium dar. F. 100—101° (unkorr.). Durch Molekulargewichtsbest. wurde die Formel $C_{60}H_{122}$ bestätigt. (LIEBIGs Ann. **362**. 123—24. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

J. Marcusson, *Die Vorgänge bei der Verseifung der Fette.* (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **26**. 171—80. August 1908. [10/6. 1907.*]. — C. **1906**. II. 1813; **1907**. II. 788.) HAHN.

William Robert Lang, **John Francis Mackey** und **Ross Aitken Gortner**, *Einige Ester der arsenigen Säure.* Ester der arsenigen Säure entstehen beim Kochen von Arsentrioxyd mit Alkoholen nur in sehr geringer Menge, da sie durch das gebildete W. sehr schnell wieder vers. werden. Bessere Resultate erhält man, wenn man As_2O_3 mit dem Alkohol zusammen in Ggw. von wasserfreiem Kupfersulfat stehen läßt. Zur Darst. der Ester erhitzt man die Alkohole mit As_2O_3 in einem Kolben, der einen mit wasserfreiem $CuSO_4$ beschickten Soxhlet trägt; in dieser Weise erhält man Ausbeuten von ca. 55—60%; beim Methyl- und Äthylalkohol bringt man das $CuSO_4$ in das Siedegefäß; die hier erreichten Ausbeuten betragen nur resp. 33 und 4,5%, da das $CuSO_4$ diesen Alkoholen das W. nur wenig oder gar nicht zu entziehen vermag. Zur Analyse wurden die Ester mit W. vers. und As_2O_3 jodometrisch bestimmt. Die Ester haben die normale Zus. $(RO)_3As$. — *Propylester*, $(C_3H_7)_3AsO_3$, Kp. 216°. *Isobutylester*, $(C_4H_9)_3AsO_3$, tiefgelbe Fl., $Kp._{20}$ 157°, vers. sich unter 760 mm bei 242°, D. 1,069. *Isoamylester*, $(C_5H_{11})_3AsO_3$, gelbe Fl., $Kp._{20}$ 185°, vers. sich unter 760 mm bei 284°, D. 1,050 (vgl. AUGER, C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 907; C. **1907**. I. 400). — Ebenso erhält man Ester des Phenols und seiner Homologen; diese Ester müssen durch Schütteln mit Bzl. von dem in ihnen ll. As_2O_3 befreit werden. *Phenylester*, gelbes Öl, $Kp._{20}$ 305°, erstarrt bei —31°, D. 1,59. — *Benzylester*, blaue Fl., $Kp._{20}$ 255°, erstarrt bei —36°, D. 1,43, n = 1,572. — *o-Tolylester*, dunkelbraune Fl., $Kp._{20}$ über 360°. — *m-Tolylester*, dunkelbraune Fl., $Kp._{20}$ 346°, D. 1,45. — *p-Tolylester*, braune Fl., $Kp._{20}$ über 360°, D. 1,46. — Die Analyse der aromatischen Ester wurde so ausgeführt, daß zu einem Teil des mit W. vers. Materials überschüssiges Jod gegeben wurde, das mit Thiosulfat zurücktitriert wurde, zum anderen überschüssiges $K_2Cr_2O_7$, das mit Ferrolsg. zurücktitriert wurde; der Verbrauch an $K_2Cr_2O_7$ ergibt die Menge des As_2O_3; zieht man die diesem entsprechende Jodmenge von dem Gesamtjod ab, so findet man die zur B. der Trijodphenole verbrauchte Menge Jod. — Alle Ester sind in Methylalkohol, A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester ll.; sie lösen alle große Mengen von As_2O_3. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 150—51. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1364 bis 1372. Juli. Toronto. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

W. Van Rijn, *Über Glycerinphosphorsäure und ihre Salze.* Die Abhandlung stellt die Einleitung dar zu einer demnächst zu veröffentlichenden Experimental-

Digitized by Google

unters. und bringt eine ausführliche Zusammenstellung der über Glycerinphosphorsäure u. ihre Salze vorliegenden Literatur. (Pharmaceutisch Weekblad 45. 905—11. 25/7. 929—35. 1/8. 954—59. 8/8. 969—77. 15/8.) HENLE.

W. Oechsner de Coninck und **L. Arzalier**, *Einwirkung löslicher Körper auf unlösliche.* Die Vff. erhitzten 1 Mol. *Bariumsulfat* mit einer konz. wss. Lsg. von 1 Mol. *Methylaminhydrochlorid* 650 Stdn. auf 90°; es trat keine Rk. ein. Erhitzten sie jedoch 1 Mol. $BaSO_4$ mit einer konz. Lsg. von 2 Mol. $CH_3NH_2 \cdot HCl$, so war schon nach 26 Stdn. eine bemerkbare Rk. eingetreten; es war wohl eine teilweise wechselseitige Umsetzung zwischen dem unl. $BaSO_4$ und dem sll. Methylaminchlorhydrat eingetreten. Ferner belichteten die Vff. 1 Mol. $BaSO_4$ in einer konz. wss. Lsg. von 2 Mol. *Kaliumchlorid* durch zwei Wintermonate, erhitzten dann 2 Monate auf 90—95° und belichteten dann wieder etwa einen Monat lang. Auch hierbei war eine merkliche Rk. eingetreten, wahrscheinlich wieder doppelte Umsetzung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1908. 577—78. [29/4.] Inst. de Chimie générale Montpellier.) BLOCH.

Maurice François, *Über ein Monomethylaminmagnesiumdoppelphosphat.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 97—102. 1/8. — C. 1908. II. 294.) DÜSTERBEHN.

William M. Dehn, *Reaktionen der Arsine.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. 35. 1; C. 1905. I. 798.) Vf. bespricht zusammenfassend die Rkk. der *Arsine* und kommt zu dem Schlusse, daß diese Rkk. am besten durch die folgenden Annahmen erklärt werden können: 1. Die beiden reagierenden Substanzen enthalten ungesättigte (Partial- oder latente) Valenzen. 2. Es findet eine molekulare Vereinigung der beiden Substanzen statt. 3. Das Prod. der molekularen Vereinigung befindet sich infolge der Verteilung der Gesamtvalenzen der Kernelemente in einem instabilen Zustande, wodurch 4. eine Tendenz zur Umkehrung der Rk., 5. eine Tendenz zur Umlagerung und 6. eine Dissoziation des Produktes der molekularen Vereinigung in beständigere Verbb. veranlaßt wird.

Experimentelles. I. Elektrolytische Reduktion von Arsinderivaten. Nach den Ergebnissen früherer Unterss. entsteht bei der Reduktion sowohl von *Kakodylchlorid* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1378), als auch von *Kakodyl* (DEHN, l. c.) Dimethylarsin als Endprod. Durch die vorliegenden Verss., deren Ausführung im einzelnen aus dem Original zu ersehen ist, wird den Nachweis erbracht, daß Kakodyl ein Zwischenprod. bei der Reduktion von Kakodylchlorid ist, und daß die Rk. in den folgenden Stadien verläuft:

$$2(CH_3)_2AsCl + 2H = (CH_3)_2As—As(CH_3)_2 + 2HCl,$$
$$(CH_3)_2As—As(CH_3)_2 + 2H = 2(CH_3)_2AsH.$$

Aus den Ergebnissen der Verss. mit Kakodylchlorid und Kakodyl u. aus dem Umstande, daß *Kakodylsäure* bei der Reduktion mit Zn u. HCl leicht in Dimethylarsin übergeführt werden kann, könnte geschlossen werden, daß auch die elektrolytische Reduktion der Kakodylsäure nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsOOH + 4H = (CH_3)_2AsH + 2H_2O$$

verlaufen müsse. In Wirklichkeit wird jedoch kein Arsin entwickelt. Wahrscheinlich entsprechen die Vorgänge den Gleichungen:

$$(CH_3)_2AsO_2H = (CH_3)_2AsO_2^- + H^+,$$
$$2(CH_3)_2AsO_2 + H_2O = 2(CH_3)_2AsO_2H + O.$$

II. Primäre Arsine. Mit Elrick Williams. Studien mit gasförmigem,

Digitized by Google

primärem Methylarsin. Methylarsonsaures Na wurde durch Zn und HCl reduziert, das Gemisch aus H und gasförmigem *Methylarsin* in eine große, mit W. gefüllte Flasche geleitet, die so eingerichtet war, daß das Gasgemisch vor der Oxydation geschützt war, und Anteile desselben in HEMPELsche Gasbüretten geleitet werden konnten. In den HEMPELschen Rohren wurde dann das Gasgemisch mit den betreffenden Reagenzien zusammengebracht.

HJ. Die Verss. zeigen, daß die Rkk.:

$$CH_3AsH_2 + HJ \rightleftharpoons CH_3AsH_2J \longrightarrow CH_3AsHJ + H_2,$$
$$CH_3AsHJ + HJ \rightleftharpoons CH_3AsHJ_2 \longrightarrow CH_3AsJ_2 + H_2$$

langsam verlaufen (vgl. DEHN, l. c.) oder leicht umkehrbar sind. — Propyljodid. Die Rk. $CH_3AsH_2 + C_3H_7J \rightleftharpoons (CH_3)(C_3H_7)AsH_2J$ wurde sichergestellt. — $AgNO_3$. Der bei Einw. von $AgNO_3$-Lsg. entstehende schwarze Nd. besteht aus einem Gemisch aus Ag u. methylarsonsaurem Ag, $CH_3AsO_3Ag_2$. — Bei Einw. von Methylarsinoxyd entsteht entsprechend der Gleichung:

$$2CH_3AsO + 2CH_3AsH_2 = (CH_3As)_4 + 2H_2O$$

ein ziegelrotes Polymerisationsprodukt, dem wahrscheinlich die Konstitutionsformel $CH_3As{-}AsCH_3$ / $CH_3As{-}AsCH_3$ zukommt. — H_2S, gelbes Schwefelammonium, KNO_2, KOH, $NiCl_2$, Formaldehyd, Essigsäure, Anilin, Nitrobenzol und Benzotrichlorid wirken auf gasförmiges Methylarsin nicht ein.

Äthylarsin. Jod. Die Rk.: $C_2H_5AsH_2 + J_2 = C_2H_5AsJ_2 + H_2$ wurde sichergestellt. — Brom. Die Endrk. entspricht der Gleichung:

$$C_2H_5AsH_2 + Br_2 = C_2H_5AsBr_2 + H_2,$$

doch deuten sichere Anzeichen auf die B. von Zwischenprodd. hin. *Dibromäthylarsin*, $C_2H_5AsBr_2$, Öl, Kp. 192°, Pt-Salz, $C_2H_5AsBr_2 \cdot PtCl_4$, gelblichweiße Krystalle. — Schwefel löst sich schnell in $C_2H_5AsH_2$ unter B. eines viscösen Öles. Die Einw. entspricht der Gleichung: $C_2H_5AsH_2 + S_2 = C_2H_5AsS + H_2S$. — $HgCl_2$. Die Endrk. entspricht der Gleichung:

$$C_2H_5AsH_2 + 2HgCl_2 = C_2H_5AsCl_2 + 2Hg + 2HCl.$$

HgJ_2 wirkt entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5AsH_2 + 2HgJ_2 = C_2H_5AsJ_2 + 2HgJ + H_2$$

ein. — $SnCl_4$. Die Endrk. entspricht der Gleichung:

$$C_2H_5AsH_2 + 2SnCl_4 = C_2H_5AsCl_2 + 2SnCl_2 + 2HCl.$$

Bei der Einw. von PCl_3 entsteht als Zwischenprodukt ein fester, orangegelber Körper, der von den Ausgangsmaterialien und vom Endprod. der Rk., $C_2H_5AsCl_2$, verschieden ist. — $AsCl_3$ wirkt entsprechend der Gleichung:

$$8C_2H_5AsH_2 + 8AsCl_3 = (C_2H_5As)_4 + 4C_2H_5AsCl_2 + 16HCl + 8As$$

ein. — Bei der Einw. von $SbCl_3$ in äth. Lsg. entsteht ein rotbrauner, amorpher Körper, der nach längerer Zeit schwarz wird und bei Aufarbeitung der Reaktionsprodd. entflammt. Die äth. Lsg. enthält neben $C_2H_5AsCl_2$ etwas unverändertes $SbCl_3$. — Wasser wirkt bei 6-stünd. Erhitzen auf 180°, HCl (D. 1,20) bei 2-stünd. Erhitzen auf 70° nicht ein. — Beim Erhitzen mit *Isopropyljodid* auf 70° findet keine Kondensation statt, erst bei 3-stünd. Erhitzen auf 110° entsteht *Triisopropyläthylarsoniumjodid*, das sich beim F. entsprechend den Gleichungen:

$$(C_3H_7)_3(C_2H_5)AsJ = (C_3H_7)_3As + C_2H_5J,$$
$$2(C_3H_7)_3(C_2H_5)AsJ = (C_3H_7)_3AsJ_2 + C_4H_{10} + (C_3H_7)_3As$$

Digitized by Google

zers. — *n-Propyljodid* gibt bei der gleichen Temperatur *Tri-n-propyläthylarsoniumjodid* (erweicht bei 230°, schm. unter Zers. bei 237°), aus dem bei Einw. von HgJ_2 in alkoh. Lsg. $(C_2H_5)(C_3H_7)_3AsHgJ$ als hellgelber Nd. entsteht.

n-Propylarsin, $C_3H_7AsH_2$, wurde in der üblichen Weise aus n-Propylarsonsäure durch Reduktion mit amalgamierten Zn und kons. HCl dargestellt. Entsprechend wurde aus Benzylarsonsäure *Monobenzylarsin*, $C_6H_5 \cdot CH_2AsH_2$, erhalten. Schwach gelbe Fl., Kp_{162} 140°. Gibt mit $PtCl_4$ (10%ig. Lsg.) das Chlorplatinat, $C_7H_7AsH_2 \cdot PtCl_4$, als schwarze, amorphe Masse. Bei der Oxydation des Arsins entsteht neben Benzylarsonsäure (F. 167°) das rote, *polymere Produkt* $(C_7H_7As)_4$.

Tri-n-propylarsin, $(C_3H_7)_3As$, entsteht bei 1—2-stündigem Erhitzen von 103 g n-Propylchlorid, 120 g $AsCl_3$ u. 75 g Na am Rückflußkühler. Kp_{-73} 158°, Kp_{-20} 167°.

Zers. von Arsenderivaten durch Erhitzen. *Isoamylarsonsäure* ist unterhalb 240° beständig, bei 4-stünd. Erhitzen auf 285° zers. sie sich entsprechend der Gleichung: $2C_5H_{11}AsO_3H_2 = 2C_5H_{11}OH + As_2O_3 + H_2O$. — *Phenylarsonsäure* (F. 150°) ist bei 3-stünd. Erhitzen auf 285° beständig u. zers. sich erst bei 24-stünd. Erhitzen auf 320° entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_5AsO_3H_2 = (C_6H_5)_2O + As_2O_3 + 2H_2O.$$

Monophenylarsin ist bei 180° beständig, oberhalb 240° zers. es sich nach der Gleichung: $3C_6H_5AsH_2 = (C_6H_5)_3As + 2As + 3H_2$. — *Methylarsin* ist bei 240° beständig, bei 3-stünd. Erhitzen auf 310° zers. es sich unter B. von Methan, As und H_2. — *Äthylarsin* zers. sich bei 3-stünd. Erhitzen auf 235° entsprechend den Gleichungen:

$$2C_2H_5AsH_2 = 2C_2H_6 + 2As + H_2, \quad 3C_2H_5AsH_2 = (C_2H_5)_3As + 2As + 3H_2.$$

Diisoamylarsin beginnt bei 220° sich entsprechend den Gleichungen:

$$6(C_5H_{11})_2AsH = 4(C_5H_{11})_3As + 2As + 3H_2,$$
$$2(C_5H_{11})_2AsH = C_5H_{10} + C_5H_{12} + C_{10}H_{22} + 2As$$

zu zers. — *Diphenylarsin* ist unterhalb 245° beständig und zers. sich bei 3-stünd. Erhitzen auf 295° nach den Gleichungen:

$$6(C_6H_5)_2AsH = 4(C_6H_5)_3As + 2As + 3H_2, \quad 2(C_6H_5)_2AsH = 2C_{12}H_{10} + 2As + H_2.$$

Tri-n-propylarsin ist unterhalb 287° beständig, bei 2-stünd. Erhitzen auf 295° zers. es sich teilweise nach der Gleichung: $4(C_3H_7)_3As = (C_3H_7As)_4 + 4C_9H_{16}$. Entsprechend zers. sich *Triäthylarsin* bei 3-stünd. Erhitzen auf 265° teilweise unter B. von $(C_2H_5As)_4$ u. Butan. — *Benzylarsin* zers. sich bei 2-stünd. Erhitzen auf 250° nach der Gleichung: $4C_6H_5CH_2AsH_2 = (C_6H_5CH_2As)_4 + 4H_2$. — *Kakodyl* zersetzt sich bei 2-stünd. Erhitzen auf 340° nach der Gleichung:

$$4(CH_3)_2As—As(CH_3)_2 = 4(CH_3)_3As + (CH_3As)_4.$$

Die B. von *Trimethylarsin* wurde durch Darst. der *$HgCl_2$-Verb.* $[(CH_3)_2As]_2HgCl_2$ (weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus W.) festgestellt und ergibt sich außerdem aus der B. von *Trimethylarsindibromid*, $(CH_3)_3AsBr_2$, bei Einw. von Br in Chlf. Orangerote, prismatische Krystalle, F. 94°, die sich an feuchter Luft schnell zers.

III. Reaktionen des Dimethylarsins. Mit **Burton B. Wilcox.** (Vgl. Amer. Chem. Journ. **35**. 1; C. **1905**. I. 798.) Bei 1-stünd. Erhitzen von Isoamylen mit der äquimol. Menge *Dimethylarsin* auf 120° findet keine Einw. statt. Auch bei 2-monatlichem Stehen mit der äquimol. Menge Benzylchlorid in Ä. und bei 2-stünd. Erhitzen mit Metaphosphorsäure auf 95° treten keine Rkk. ein. — Bei Einw. von Phenylarsindichlorid entsteht *Dimethylarsinphenylarsindichlorid*, $C_6H_5AsCl_2(CH_3)_2AsH$, weiße, kompakte Krystalle, die sich an der Luft schnell

Digitized by Google

zers. — Bei 5-stünd. Erhitzen mit der äquimol. Menge Diisoamylarsinchlorid auf 100° entsteht *Diisoamyldimethylkakodyl*, $(CH_3)_2As—As(C_5H_{11})_2$. — Mit n-Propyljodid vereinigt sich Dimethylarsin unter B. von *Dimethyl-n-propylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_3H_7)AsHJ$, weiße Krystalle, wl. in Chlf., das bei 2-stünd. Erhitzen mit überschüssigem Isoamyljodid auf 120° in *Dimethyl-n-propylisoamylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_3H_7)(C_5H_{11})AsJ$, übergeht.

Aus Diisoamylarsin und n-Propyljodid wurde durch 2-stünd. Erhitzen auf 160° *Diisoamyldi-n-propylarsoniumjodid*, $(C_5H_{11})_2(C_3H_7)_2AsJ$, dargestellt. Bei 2-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Kakodyl mit 4 Mol. n-Propyljodid auf 140° entsteht *Dimethyldi-n-propylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$ (hellgelbe Krystalle). — *$HgCl_2$-Verb.*, $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJHgCl_2$, weiße Blättchen (aus h. W.).

Bei der Einw. von Acetyljodid auf Dimethylarsin entsteht wahrscheinlich ein Additionsprod., das unter B. von $(CH_3)_2AsJ$ und CH_3CHO zerfällt. Beim Schütteln der äth. Lsg. der Reaktionsprodd. mit wss. $HgCl_2$-Lsg. wurde die *Verb.* $(CH_3)_2AsH_2O \cdot HgJCl$ als voluminöser, weißer Nd. erhalten. — Chlorkohlensäureäthylester wirkt entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3)_2AsH + ClCOOC_2H_5 = (CH_3)_2AsCl + HCOOC_2H_5$$

ein. Die Ggw. von Kakodylchlorid in den Reaktionsprodd. ergibt sich aus der B. der *Verb.* $(CH_3)_2AsH_2O \cdot HgCl_2$ beim Schütteln der äth. Lsg. mit wss. $HgCl_2$-Lsg. — Die Endrk. bei Einw. von Schwefeldichlorid entspricht der Gleichung:

$$2(CH_3)_2AsH + SCl_2 = 2(CH_3)_2AsCl + S,$$

doch konnte die B. von Zwischenprodd. nachgewiesen werden. — Arsentrioxyd wirkt in der Hauptsache entsprechend der Gleichung:

$$2(CH_3)_2AsH + As_2O_3 = (CH_3As)_4 + H_2O + O_2$$

ein. — Die Einw. von Arsentrichlorid entspricht der Gleichung:

$$4(CH_3)_2AsH + 2AsCl_3 = (CH_3As)_4 + 2(CH_3)_2AsCl + 4HCl.$$

(Amer. Chem. Journ. **40**. 88—127. Juli 1908. [5/8. 1907.] Urbana. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen.* Erste Mitteilung. *Die Einwirkung von Zinkcarbonat auf Formaldehydlösungen.* Es werden die Gründe zusammengestellt, die den Vf. zur Aufstellung seiner Gärungshypothese, nach der zunächst eine Aufspaltung des Zuckermoleküls in (COH_2)-Reste eintritt und eine Synthese zwischen diesen Resten zu A. und CO_2 sich anschließt, geführt haben. Zur Prüfung der Möglichkeit dieser Auffassung wird das Verhalten des Formaldehyds u. des Zuckers unter denselben Bedingungen untersucht, um zu erfahren, ob Prodd., die bei dem Abbau des Zuckers auftreten, auch bei synthetischen Vorgängen aus Formaldehyd entstehen. — Die Resultate der vorliegenden Unters. sind:

1. Bei der Einw. starker KOH auf kons. Formaldehydlsgg. entstehen außer Methylalkohol und Ameisensäure Polyoxysäuren, nicht Milchsäure, Glycerinsäure, Glykolsäure, nicht die entsprechenden Aldehyde u. keine faßbaren Mengen flüchtiger neutraler Prodd. außer Methylalkohol. — 2. Bei der Einw. von $ZnCO_3$ auf kons. Formaldehydlsgg. bilden sich außer geringen Mengen Methylalkohol und Ameisensäure als flüchtige Prodd. Acetol und Methylketol; ferner Polyoxysäuren, Zucker (β-Acrose) und vielleicht Spuren von Milchsäure. — 3. Der primäre Prozeß der Zinkcarbonatrk. ist wahrscheinlich die Zuckerbildung. — 4. Auch Glucose liefert beim Kochen mit $ZnCO_3$ Acetol und Methylketol.

Während die B. der Polyoxysäuren noch unaufgeklärt ist, kommen für die Acetol- u. Methylketolbildung folgende Vorgänge als wahrscheinliche in Frage:

Digitized by Google

I. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ (Erythronsäure) $-H_2O \longrightarrow$
$CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$ (Acetol).
II. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$ (Pentose) $\longrightarrow$
$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH - H_2O \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow$
$CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$ (Methylketol).

Zur Isolierung der flüchtigen Prodd. wird die Mischung von 100 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. mit 20 g $ZnCO_3$ nach 70-stdg. Kochen am Rückflußkühler mit Wasserdampf behandelt, im Destillat werden durch Phenylhydrazin die Osazone gefällt und das *Methylglyoxalosazon* von dem in A. swl. *Diacetylosazon* durch die verschiedene Löslichkeit in A. getrennt. Das Destillat zeigt Jodoformreaktion. Im Destillationsrückstand lassen sich die in A. unl. Ca-Salze der Polyoxysäuren nach Entfernung vom Zn und Behandlung mit $CaCO_3$ durch A. von dem entstandenen Zucker trennen. Spuren von Milchsäure scheinen durch Oxydation des Acetols zu entstehen. (Biochem. Ztschr. **12**. 78—96. 22/7. [19/6.] Berlin. Biochem. Abtlg. des Rudolf Virchow-Krankenhauses.) Lör.

Johannes Scheiber, *Über die N-Alkylketoxime. IV.* (Forts. von Liebigs Ann. **357**. 25. 39; C. **1907**. II. 1967. 1968.) Es hat sich früher gezeigt, daß von den vielen untersuchten Ketonen nur Aceton, Acetessigester und Diacetyl faßbare Verbb. mit *β-Hydroxylaminderivaten* geben. Die hierbei entstehenden primären Additionsprodd. konnten nur beim Diacetyl in einigen Fällen isoliert werden, u. bei dreien von ihnen konnte die normale Molekulargröße ebullioskopisch, bezw. kryoskopisch festgestellt werden. Vf. versucht nun, mit Hilfe dieser Methode die B. dieser Verbb. auch in denjenigen Fällen festzustellen, wo ihre Isolierung nicht möglich ist. Auf diese Weise wurde in Bzl.-Lsg. die Einw. von *β-Benzylhydroxylamin* auf *Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylbenzylketon, Diäthylketon, Acetophenon, ω-Nitroacetophenon, Methyläthyldiketon* und *Benzil* untersucht. Die Ergebnisse zeigen in den meisten Fällen mit Sicherheit, daß eine Addition stattfindet. Außerdem ergibt sich folgendes. Die Reaktionsfähigkeit des Acetons findet in seinen Homologen eine schnell zunehmende Schwächung. Methylbenzylketon zeigt die größte Neigung zur Rk. Ersatz von Methyl durch Äthyl oder Phenyl hebt die Additionsfähigkeit des Ketons auf. Methyläthyldiketon reagiert momentan, Benzil gar nicht. Zur Erzielung direkt vergleichbarer Resultate wurden Verss. mit isotonischen Lsgg. angestellt (s. folgendes Ref.). Schließlich wurde die Wrkg. eines basischen Zusatzes kryoskopisch untersucht. Es ergab sich, daß die basischen Zusätze anscheinend nicht in dem erwarteten Maße beschleunigend wirken; beim Triäthylamin zeigen sich sogar Anzeichen von Behinderung. (Liebigs Ann. **362**. 54—63. 9/7. [2/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von Beckmann.) Posner.

Johannes Scheiber und **Paul Brandt**, *Über die N-Alkylketoxime. V.* Die schon im vorhergehenden Ref. behandelte kryoskopische Unters. der Rk. zwischen *Ketonen* und *β-Benzylhydroxylamin* bei Abwesenheit und bei Ggw. von Basen wird hier zur Erzielung vergleichbarer, zahlenmäßiger Resultate in isotonischen Lsgg. fortgesetzt. Von Ketonen wurden untersucht: *Aceton, Methyläthylketon, Methylbutylketon, Methylhexylketon, Diäthylketon, Methylbenzylketon* und *Acetophenon*. Die zahlenmäßigen Ergebnisse und Kurven müssen im Original nachgesehen werden. Am reaktionsfähigsten ist *Methylbenzylketon*, dann folgt *Aceton*, dann *Methylbutylketon* und etwa gleichwertig *Methyläthylketon* und *Methylhexylketon*. *Diäthylketon* ist schon relativ träge. Bei Abwesenheit von Basen entstanden fast stets nur die Additionsprodd. (*N-Benzylketoximhydrate*). Bei Ggw. von Basen tritt nach der

Digitized by Google

Addition höchst wahrscheinlich Abspaltung von W. und B. von *N-Benzylketoximen* ein, deren Existenz danach mit ziemlicher Sicherheit bewiesen ist. (LIEBIGs Ann. **362**. 64—77. 9/7. [2/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von BECKMANN.) POSNER.

Carl Thomae, *Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon.* Erwiderung an Herrn WILHELM TRAUBE. Die Herbeiführung der Rk. (Arch. der Pharm. **243**. 291 u. später; C. **1905**. II. 115. 540. 555) gelang dadurch, daß das NH_3 nicht, wie beim Aceton, als Gas, sondern in Form seiner gesättigten alkoh. Lsg. zur Rk. gebracht wurde. Für dieses, auch von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 778; C. **1908**. I. 1529) angewandte Verf. macht Vf. seine Prioritätsansprüche geltend, zumal da der Alkoholzusatz für die ganze Methode von einschneidender Bedeutung ist. Ein Unterschied der Verff. beider Autoren besteht nur in der Aufarbeitung; während Vf. die Base sofort zur Analyse brachte, reinigte sie TRAUBE über das saure Oxalat. — Vf. wollte sich durch seine Mitteilungen (vgl. auch Arch. der Pharm. **244**. 641—64; C. **1907**. I. 808. 809. 810) das Arbeitsfeld sichern. (Arch. der Pharm. **246**. 373—77. 24/7. [30/5.] Göttingen.) JOST.

Carl Thomae, *Notiz zu meinen Veröffentlichungen über Ketonammoniakverbindungen.* Mit Bezug auf die Veröffentlichungen von TRAUBE (vgl. den Inhalt des vorstehenden Referates) erklärt Vf., daß seine Mitteilungen als vorläufige zu betrachten sind, da Publikationen über angekündigte Verss. noch ausstehen. (Arch. der Pharm. **246**. 378. 24/7.) JOST.

W. A. Schmidt, *Über Mumienfettsäuren.* Alle Mumien, gleichgültig welchen Zeitalters, enthalten Fettsäuren, diejenigen der koptischen Periode (etwa 500 nach Chr.) nur höhere (einschließlich Ölsäure), die der XXI. Dynastie (etwa 1000 vor Chr.) daneben auch eine beträchtliche Menge niederer Fettsäuren, insbesondere *Butter-* u. *Capronsäure*. Die flüchtigen SS. finden sich teils frei im mumifizierten Gewebe, teils als Na-Salze in der *Trona*, der natürlichen ägyptischen Soda, mit der die Einbalsamierer die Körperhöhlen ausfüllten. Die letzteren SS. stammen jedoch nicht von einem der Trona beigemischten Fett her, sondern sind ebenso wie die frei vorkommenden allmählich aus den höheren SS. entstanden. Diese selbst haben sich durch Zers. des Gewebes gebildet, und zwar zum Teil aus dem Körperfett, zum Teil aus dem mumifizierten Eiweiß. Die B. der flüchtigen SS. darf hiernach nicht einer direkten Zers. des Eiweißes durch Fäulnis zugeschrieben werden. (Chem.-Ztg. **32**. 769—70. 12/8. Kairo. Governm. School of Med.) HAHN.

J. M. Lowén, *Die optisch-aktiven Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren.* Der Vf. hat mit den optisch-aktiven Formen des *Phenyläthylamins*, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, (Journ. f. prakt. Ch. [2] **72**. 305; C. **1905**. II. 1583) Spaltverss. an Thiodilactylsäuren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1132; C. **96**. I. 1224) ausgeführt. Die Verss. mit der monosymmetrischen S., deren neutrales u. saures Salz gut krystallisieren, fielen ebenso wie die mit der leichter l. S., deren saures Salz nur schwierig krystallisiert, negativ aus. Doch konnte der Vf. die d- u. l-Thiodilactylsäure auf andere Weise erhalten und durch deren Zusammenbringen die monosymmetrische S. vom F. 125° gewinnen, welche somit, wie erwartet, die racemische Form darstellt, während die leichter l. bei 109° schmelzende inaktive S. meso-Form ist. Die durch Oxydation der Thiomilchsäure, $HO_2C \cdot CH(CH_3)SH$, erhaltene *Dithiodilactylsäure*, $[HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2S_2$, bildet meist körnig-krystallinische Krusten, welche Mischkrystalle von rac. u. meso-Säure sind. Durch Überführung über das neutrale K-Salz in das saure Salz des aktiven Phenäthylamins wurde dagegen hier eine Spaltung in die optisch entgegengesetzten Komponenten erzielt. Aus ihnen konnte

Digitized by Google

der Vf. durch Reduktion die entsprechenden aktiven Thiomilchsäuren und aus diesen mit α-Brompropionsäure ein Gemisch nahezu gleicher Mengen von aktiven und inaktiven Thiodilactylsäuren, $[HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2S$, darstellen, welches durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnte.

Experimenteller Teil. Zur *Darst. von rac. Thiomilchsäure* trägt der Vf. 2,5%ig. Na_2Hg in die mit verd. H_2SO_4 sauer gehaltene Lsg. von Trithiodilactylsäure unter Kühlung ein, bis kein H_2S mehr entweicht (2 Atome Na auf 1 Mol. Brenztraubensäure). Die beim Abdest. des Ä. hinterbleibende rohe S. versetzt der Vf. mit etwas W., dann ein wenig Eisensalz, dann mit K_2CO_3 bis zur schwach alkal. Rk. und läßt in flachen Schalen an der Luft stehen, bis die violettrote Farbe verschwunden ist. Das K-Salz der *rac. Dithiodilactylsäure* krystallisiert aus u. wird aus W. unter Vermeidung von Erwärmung umkrystallisiert. Löst man es im gleichen Gewicht W. und gibt die entsprechende Menge H_2SO_4 zu, so fällt die *rac. Säure* in feinen, voluminös gruppierten Nadeln aus. Zur Spaltung der letzteren übergießt man sie mit dem zehnfachen Gewicht von k. W. und fügt unter Rühren die zur B. des sauren Salzes nötige Menge d- oder l-Phenyläthylamin zu (ohne Erwärmen, da sonst die rac. Form in die meso-Form übergeht?). Es krystallisiert dann das Salz derjenigen Dithiodilactylsäure aus, die in dem gleichen Sinne dreht wie das zur Spaltung verwendete Phenäthylamin. Aus der entgegengesetzt drehenden Mutterlauge wird das Phenäthylamin als saures Sulfat abgeschieden, die rac. S. in Ä. gelöst, der Rückstand nach Abdunsten des Ä. in der 20fachen Menge W. gelöst, die Hälfte der Lsg. mit dem im gleichen Sinne drehenden Phenäthylamin genau neutralisiert und die andere Hälfte zugefügt. Es krystallisiert jetzt das Salz, das den optischen Antipoden vom vorhin erhaltenen bildet. Die Salze, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 + [HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2S_2$, bilden seideglänzende Nadeln (aus 5 Tln. h. W.) und sind wl. in k. W. Durch verd. H_2SO_4 und Ausschütteln mit Ä. werden daraus die aktiven SS. gewonnen. *d-Dithiodilactylsäure*, glänzende, rhombische Tafeln, F. 116,5°; Löslichkeit etwa viermal so groß als bei der rac.; $[\alpha]_D^{15}$ in gesättigter wss. Lsg. = +429°. — Neutrales K-Salz; kleine zerfließliche Schuppen.

Trägt man in aktives Phenäthylaminsalz, das mit seinem fünffachen Gewicht W. übergossen ist, unter Rühren und Kühlen 2,5%ig. Na_2Hg ein (4 Atome Na auf 1 Mol. Salz), bis die H-Entw. aufgehört hat, entfernt das Phenäthylamin durch Abheben und Ausäthern, so erhält man *aktive Thiomilchsäure* auf die gleiche Weise, wie oben angegeben. Der Vf. isolierte so *l-Thiomilchsäure* und reinigte sie durch Dest. im Vakuum; Kp_{15} etwa 99,5—101°; $D.^{19,8}$ 1,193; $[\alpha]_D^{15}$ = — 45,47° (im Vergleich zur Dithiosäure auffallend niedrig). — *l-Quecksilberthiomilchsäure*, $[HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2S_2Hg$; haarfeine Nadeln (aus h. W.), swl. in k. W. — *Thiodilactylsäure*; mit $BaCl_2$ entsteht ein Gemisch der Ba-Salze von aktiver und meso-Säure, das mit H_2SO_4 zerlegt, mit einem Körnchen meso-Thiodilactylsäure versetzt, zuerst diese ausscheidet und beim Abkühlen unter 0° aktive S. (43%) auskrystallisieren läßt. d- u. l-Thiodilactylsäure bilden große, glasglänzende, rhombische, durch ein Flächenpaar abgeschnittene Prismen vom F. 117°, l. in 2,186 Tln. W. von 13° (meso-Säure l. in 2,438 Tln. W. von 14°), $[\alpha]_D^{18}$ der gesättigten wss. Lsg. = — 188,8 — 190°. l-Thiodilactylsäure entsteht auch in geringer Menge aus dem Na-Salz der rechtsdrehenden α-Brompropionsäure und Na_2S. Es wird also beim Austausch von Brom gegen Schwefel die *Drehungsrichtung* umgekehrt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 63 bis 73; 4/7. [Mai.] Univ.-Lab. Lund.) BLOCH.

A. Scholz, *Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren.* Vf. prüft auf Veranlassung von SKRAUP, ob auch andere Säuren wie die *Oxalsäure* gelbe Ferro- und grüne Ferridoppelsalze bilden. Es gelang die Darst. der malonsauren Doppelsalze. Ferro-K- und NH_4-Malonat stimmen bezüglich Farbe, Löslichkeit

Digitized by Google

und Oxydationsfähigkeit überein. Ferri-K-, Na- und NH_4-Malonat entsprechen sich in Krystallwassergehalt, Farbe und Krystallgestalt; abweichend ist die viel größere Löslichkeit des Ferri-NH_4-Salzes. — Bei den übrigen untersuchten SS. erfolgte bei den Verss. zur Darst. der Ferrodoppelsalze immer Oxydation. In den meisten Fällen ließ sich aber doch der Farbenumschlag in Gelb konstatieren, so daß anzunehmen ist, daß alle diese sehr unbeständigen Ferrodoppelsalze gelb gefärbt sind wie die der Malon- und Oxalsäure. — Bei den Verss. zur Darst. der Ferridoppelsalze bildete sich bei der Essigsäure das einfache Ferrisalz, während Bernsteinsäure, Glutarsäure, Fumar- und *Maleinsäure* die basischen Ferrisalze gaben. Das maleinsaure basische Ferrisalz fällt zum Unterschied von den anderen nur beim Erwärmen der Lsg. aus.

Kaliumferrooxalat, $K_2Fe(C_2O_4)_2 + H_2O$ (vgl. EDER, VALENTA, C. **80**. 813), durch Kochen von Ferrooxalat mit einer K-Oxalatlsg. im CO_2-Strom; goldgelbe, glänzende, durchsichtige Krystalle, trocken, ziemlich luftbeständig, feucht leicht oxydabel. — Kaliumferrioxalat, $K_6Fe(C_2O_4)_3 + 6H_2O$, aus Ferri- und K-Oxalat bei Ggw. von etwas Oxalsäure; smaragdgrüne Krystalle. — Doppelsalze der Malonsäure: Ferro-K-Salz, $K_2Fe(C_3H_2O_4)_2 + 2H_2O$, entsteht am besten aus Ferrojodid- und K-Malonatlsg. in einer CO_2-Atmosphäre; goldgelbe Krystalle, in CO_2 haltbar, leicht oxydabel; ll. in luftfreiem W. — K-Ferrisalz, $K_6Fe_2(C_3H_2O_4)_3 + 4H_2O$, aus $FeCl_3$ und K-Malonat nicht gut rein zu erhalten; entsteht am besten aus 1 Mol. $Fe(OH)_3$, $1^1/_2$ Mol. K-Malonat und $1^1/_2$ Mol. Malonsäure. Smaragdgrüne, große Krystalle (aus W.), ll. in W., l. in A. — Beim Mischen von 1 Mol. FeJ_2 und 2 Mol. Na-Malonat geht die grüne Farbe sofort in Gelb über; die Fl. trübt sich aber trotz Luftabschluß, und das Na-Ferrosalz ist nicht fest zu erhalten. — Na-Ferrisalz, $Na_6Fe_2(C_3H_2O_4)_3 + 4H_2O$, aus $Fe(OH)_3$, Malonsäure und Na-Malonat; smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle (aus W.), sll. in W. — NH_4-Ferrosalz, $(NH_4)_2Fe(C_3H_2O_4)_2 + 2H_2O$, aus $FeJ_2 + NH_4$-Malonat; gelbliche Krystalle (aus W.), l. in W. unter teilweiser Zers.; färbt sich an der Luft rasch braun. — NH_4-Ferrisalz, $(NH_4)_6Fe_2(C_3H_2O_4)_3 + 4H_2O$, aus $Fe(OH)_3$, Malonsäure + NH_4-Malonat; smaragdgrüne Krystalle (aus W.), sll. in W. — Die aus 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. *K-Maleinat* entstehende blutrote Fl. gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbad einen Nd., der sich beim Erkalten wieder löst. Beim Absaugen der h. Fl. hinterbleibt ein amorpher Körper der Zus. $Fe(OH)(C_4H_3O_4)$. (Monatshefte f. Chemie **29**. 439—50. 27/6. [9/4.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Erich Benary, *Über den Chloracetylcyanessigester und seine Derivate.* (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1079; C. **1907**. I. 1249). Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Cyanessigester entsteht der Chloracetylcyanessigester, in analoger Weise die Bromverb. Sie besitzen stark saure Eigenschaften, die der Methinwasserstoff unter dem Einfluß der benachbarten negativen Radikale erlangt. Bei der Umsetzung mit sekundären Aminen tritt einfacher Austausch von Cl gegen den basischen Rest ein, beim Ammoniak hingegen findet gleichzeitig Alkoholaustritt statt und es tritt Ringschluß ein. Bei Anwendung von Äthylamin erhält man den α-Cyan-γ-äthylaminoacetessigester und gleichzeitig die cyclische Verb. Der Ringschluß wird demnach durch am N haftende Radikale erschwert, bei den angewandten aromatischen primären Aminen entstanden ringförmige Substanzen überhaupt nicht in faßbarer Menge. Während die cyclischen Verbb. mit neutralem N stark sauer sind, reagieren die durch einfachen Austausch des Cl entstandenen auf Lackmus neutral. Es sind gut krystallisierende hochschmelzende Substanzen, deren salzsaure Salze durch Soda zerlegt werden. Gleichzeitig besitzen sie schwach saure Eigenschaften, was besonders bei der Piperidinverb. besonders deutlich wird (vgl. den experimentellen Teil). Eine Carbonylgruppe ließ sich mit Ketonreagenzien nicht nachweisen; möglicherweise liegen daher diese Verbb. in der Enolform vor, wenn

Digitized by Google

auch die saure Natur dafür nicht als Beweis gelten kann (vgl. RABE u. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 872; C. **1908**. I. 1706); daß aber besondere Neigung in der Enolform zu reagieren vorhanden ist, geht daraus hervor, daß bei Umsetzung des Chloracetylcyanessigesters mit tertiären Aminen sich betainartige Prodd. bilden. — Bei der Rk. des Chloracetylcyanessigesters mit Phenylhydrazin trat eine Spaltung ähnlich der bei den Acylcyanessigestern (vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1193; C. **95**. II. 83) beobachteten ein.

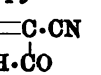
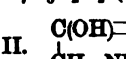
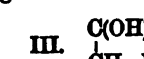
Experimentelles. *Chloracetylcyanessigsäureäthylester*, $C_7H_8O_3NCl$ = $ClCH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus Cyanessigester + Na in äth. Lsg. und Chloracetylchlorid unter Eiskühlung; Reinigung über das Cu-Salz, das durch Behandeln mit Ä. und Schwefelsäure zerlegt wird; aus PAe. Nadeln, F. 42—43°, ll. in allen organischen Solvenzien, nur mäßig in PAe., swl. in W.; reagiert auf Lackmus stark sauer, ll. in Soda, färbt $FeCl_3$ stark rot; wird beim Kochen mit W. zers., von k. NaOH nicht angegriffen. Cu-Salz: $Cu(C_7H_7O_3NCl)_2$, aus absol. A. saftgrüne Kryställchen, F. 171—172° unter lebhafter Zersetzung. — *Bromacetylcyanessigsäureäthylester*, $C_7H_8O_3NBr$, B. in analoger Weise; Nadeln (aus PAe.), F. 59—61°; in allen übrigen Solvenzien ll., wl. in W., färbt $FeCl_3$ rot, reagiert stark sauer; Cu-Salz: aus absol. A. grüne, prismatische Körnchen, F. 163—164° unter lebhafter Zers. — *Chloracetylcyanessigsäuremethylester*, $C_6H_6O_3NCl$, B. in analoger Weise unter Verwendung von Cyanessigsäuremethylester; das Cu-Salz wird in Ä. suspendiert u. mit H_2S zerlegt; aus PAe. Körnchen, F. 72—73°; l. in Ä., A. und PAe., ll. in Chlf. und Bzl., wl. in W. Cu-Salz: aus Methylalkohol grüne Nädelchen, zers. sich bei 188—189°.

α-Cyan-β-äthoxy-γ-chlorcrotonsäureäthylester, $C_9H_{12}O_3NCl$ = $ClCH_2 \cdot C(OC_2H_5)$: $C(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus dem Ag-Salz des Chloracetylcyanessigesters + Jodäthyl in Ä.; aus Ä. harte, farblose Nadeln, F. 93—94°, färbt nicht $FeCl_3$, l. in A., Ä., ll. in Bzl., Essigester, wl. in PAe., W. Fügt man zu seiner Lsg. in A. alkoh. Ammoniak hinzu, so fällt auf Zusatz von W. der *α-Cyan-β-amino-γ-chlorcrotonsäureäthylester*, $C_7H_9O_2N_2Cl$ = $ClCH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, aus; aus A. + W. Krystallpulver, F. 128—129°; l. in Ä., A., wl. in PAe., W.; zeigt neutrale Rk., ist unl. in SS. u. Alkalien; er entsteht ebenso auch aus dem Prod., das aus dem Chloracetylcyanessigester mit Jodmethyl erhalten wird, woraus die Stellung der NH_2-Gruppe hervorgeht. — *α,γ-Dicyanacetessigsäureäthylester*, $C_8H_8O_3N_2$ = $NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus Chloracetylcyanessigester und einer Lsg. von KCN in W. bei 50—60°; beim Ansäuern fällt die Cyanverb. aus; aus Ä. farblose Nadeln, F. 87 bis 89°; l. in W., wl. in Ä., leichter in Chlf., A., Essigäther; $FeCl_3$ erzeugt blutrote Färbung; mit Kupferacetat entsteht ein wl., grünes Salz. — *Benzaldicyanacetessigester*, $C_{15}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus dem Cyanid + Benzaldehyd in einer Lsg. von KOH in A. Aus Essigester schwefelgelbe Nadeln, F. 145—146° unter vorhergehendem Sintern; wl. in W., Ä., A., leichter in Essigester und Chlf.; reagiert sauer, l. in Soda, wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt; beim Erwärmen mit NaOH wird Benzaldehyd abgespalten. Die gleiche Substanz entsteht auch mit Piperidin als Kondensationsmittel. Hiermit gewinnt man auch leicht aus dem Cyanid und Zimtaldehyd den *Cinnamaldicyanacetessigester*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot CH \cdot (CN) \cdot COOC_2H_5$, aus absolutem A. orangefarbene, verfilzte Nadeln, schm. bei 159—160° unter vorhergehendem Sintern zu einer roten Fl.; wl. in A., Ä., sll. in Essigester, Bzl., unl. in W.

Die folgenden durch Umsetzung des Chloracetylcyanessigesters mit Basen entstandenen Verbb. reduzieren alle ammoniakal. Ag-Lsg. in der Wärme mehr oder weniger leicht und werden durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — *4-Cyan-3-keto-5-pyrrolidon*, $C_5H_4O_2N_2$ (I.), B. aus Chloracetylessigester und wss. Ammoniak unter Zusatz von NaOH, was sich bei allen diesen Umsetzungen empfiehlt; aus wenig h. W. fast farblose, harte Körnchen; beginnt sich bei 210° unter Bräunung zu zers.,

Digitized by Google

schm. völlig bei 220—221°; wl. in den üblichen organischen Solvenzien, sll. in k., sll. in h. W. Ag-Salz: $AgC_5H_6O_2N_3$, Nädelchen. Beim Kochen mit Baryt wird das Cyanid nicht angegriffen; beim Kochen mit 30%ig. KOH entsteht das K-Salz des *4-Carbamino-3-keto-5-pyrrolidons*, $C_5H_6O_3N_2$ (II.); das Amid selbst fällt beim Ansäuern der Lsg. in w. W. aus; aus h. W. mkr. Prismen, die sich bei 215° unter vorhergehender Bräunung lebhaft zers.; swl. in Ä., A., k. W.; gibt mit $AgNO_3$ keine Fällung. — Versetzt man die Chlorverb. mit NaOH und wss., 33%ig. Äthylaminlsg., so scheidet sich nach 24 Stdn. ein weißes Krystallmehl ab, das den *α-Cyan-γ-äthylaminoacetessigsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, bildet; aus absolutem A. kleine Nadeln, beginnt sich bei 215° unter Bräunung zu zers., schm. völlig bei 225°; wl. in Ä., Bzl., A., Chlf., k. W., scheidet sich aus h. W. in langen Nadeln ab; reduziert in der Wärme leicht FEHLINGsche Lsg., $C_9H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$, aus A. weiche, verfilzte Nädelchen, zers. sich lebhaft bei 173 bis 174°, ll. in W. Aus der alkoh. Lsg. des Esters mit Natriumäthylat fällt auf Zusatz von Ä. das Na-Salz als voluminöse, flockige, an der Luft zerfließende M. aus. — Dampft man das Filtrat der eben beschriebenen Substanz im Vakuum fast bis zur Trockne ein, nimmt in W. auf und säuert an, erhält man das *1-Äthyl-4-cyan-3-keto-5-pyrrolidon*, $C_7H_8O_2N_2$ (III.), aus wenig h. W. kleine, vielfach ver-

I.  II.  III. 

wachsene Blättchen; die Substanz beginnt bei 200° sich zu bräunen, zers. sich von da ab allmählich und schm. völlig bei 228°; ll. in W., l. in A., swl. in Ä., PAe., Bzl. Ammoniumsalz, $C_7H_{11}O_3N_3$, aus A. + Ä., weißes Krystallpulver, F. 194—195°.

α-Cyan-γ-anilidoacetessigsäureäthylester, $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus Chloracetylcyanessigester + NaOH + Anilin; aus A. farblose Blättchen, die sich bei 212—213° zers.; wl. in Ä., Bzl., l. in A., Eg., Chlf., swl. in k. W. Das Hydrochlorid bildet aus w., HCl-haltigem A. farblose Nadeln, F. 182—183° unter lebhafter Zers. — *α-Cyan-γ-o-methoxyphenylaminoacetessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_4N_2$, B. in analoger Weise aus Anisidin; aus absol. A. weiße Nädelchen, F. 207—208° unter vorhergehendem Erweichen, l. in A., ll. in Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl., W. — *α-Cyan-γ-piperidoacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_3N_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. in analoger Weise aus Piperidin, aus h. W. farblose Nadeln, die sich unter vorhergehendem Sintern bei 215—216° zers.; wl. in allen organ. Solvenzien und k. W. Hydrochlorid, $C_{12}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$, F. 159—160° unter Zers.; Na-Salz, $C_{12}H_{17}O_3N_2Na$, aus der alkoh. Lsg. des Esters und Natriumalkoholat vierseitige Blättchen, die sich gegen 300° bräunen, bei 310° unter starker Zers. schm. u. luftbeständig sind; l. in w. W. mit stark alkal. Rk., beim Einleiten von CO_2 scheidet sich der freie Ester ab. Cu-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3N_2)_2Cu$, wl., blauer Nd., zers. sich bei 226—227°. — *α-Cyan-γ-dimethylaminoacetessigsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. in analoger Weise unter Anwendung von 33%ig. wss. Dimethylaminlsg.; aus absol. A. feine Nadeln, F. 208—209° unter Zers.; ll. in W., Eg., wl. in A., swl. in Ä., Bzl., Chlf. Das Hydrochlorid bildet aus HCl-haltigem A. Aggregate nadelförmiger Krystalle, F. 143—144°; das Cu-Salz, $Cu(C_9H_{13}O_3N_2)_2$, violettes Pulver, zers. sich bei 226—227°.

Trimethylbetain des Acetylcyanessigsäureäthylesters, $C_{10}H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot C(O) \cdot C(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. in analoger Weise unter Anwendung von 33%ig., wss. Trimethylaminlsg.; aus absol. A. umkrystallisiert, F. 205—206° unter Zers.; aus wenig h. W. hexagonale Plättchen ohne Krystallwasser; ll. in W., wl. in allen organ. Substanzen außer Eg.; wird nicht durch k. NaOH angegriffen; die wss. Lsg. reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz ist auffallend schwach basisch,

Digitized by Google

wodurch die direkte B. von Cl-freier Substanz erklärlich ist. — *Pyridinbetain des Acetylcyanessigsäureäthylesters*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot C(O) : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, B. aus der Chlorverb., W. und Pyridin; aus h. W. vielfach verwachsene, keilförmig zugespitzte Krystalle, die sich unter vorhergehender Bräunung unter allmählichem Sintern bei 250—251° sers.; nicht merklich l. in k. W., swl. in den üblichen organ. Solvensien. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Chloracetylcyanessigester in wss. Lsg. bildet sich das *α-Phenylhydrazido-β-acetylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{16}ON_4$ (vgl. Bupe u. Roesler Liebigs Ann. **301**. 92; C. **98**. II. 431), aus A. farblose Blättchen, F. 178°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2399—2411. 11/7. [29/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Busch.

Robert Behrend und **Friedrich Lohr**, *Über die Phenylhydrazone der Glucose.* Der eine der Vff. hat früher (Behrend, Liebigs Ann. **353**. 110; C. **1907**. I. 1535) die Darst. zweier *Phenylhydrazone der Glucose* beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daß die bei 106—107° schm. Verb. kein Phenylhydrazon, sondern eine lockere Verb. aus 2 Mol. eines Phenylhydrazons mit 1 Mol. Phenylhydrazin ist. Das zugrunde liegende Hydrazon wird jetzt als *β*-Hydrazon bezeichnet. Das frühere *β*-Hydrazon von Skraup ist ein Gemisch dieses Hydrazons mit etwas *α*-Hydrazon. Das *β*-Hydrazon bildet noch eine andere Phenylhydrazinverb., die aus je 1 Mol. zusammengesetzt ist. Beide Hydrazone bilden beim Erhitzen mit Pyridin eine Pyridinverb. des *β*-Hydrazons, so daß man das *α*-Hydrazon in das *β*-Hydrazon umwandeln kann. Die beiden Hydrazone sind linksdrehend, erhitzt man sie aber in Pyridinlsg., so beobachtet man Rechtsdrehung. Wahrscheinlich entsteht hierbei das noch nicht isolierte dritte rechtsdrehende Isomere. Die beiden isolierten Hydrazone sind wahrscheinlich echte Hydrazone im Sinne von Syn- und Antiform.

Experimenteller Teil. *Glucose-α-phenylhydrazon.* Wird am besten aus 20 g Glucose in 5 g W. + 15 g Eg. mit 15 g Phenylhydrazin in 160 ccm absol. A. durch Stehenlassen bei 20° erhalten. Fast farblose, zu Drusen vereinigte Blättchen; sll. in k. W., swl. in k. A. und Ä. F. 159—160°. $[\alpha]_D^{19}$ anfangs = —7,16°, schließlich = —49,40° (0,9744 g Substanz in 25 ccm W.). Der Mittelwert für die Enddrehung aus mehreren Verss. = —51,2°. Anfangsdrehung bei Ggw. einer Spur Pyridin = —85,40°. In Pyridinlsg. ist die Anfangsdrehung fast dieselbe; sie geht so langsam zurück, daß sich die Enddrehung bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestimmen läßt. *Verb.* $(C_{12}H_{18}N_2O_5)_2C_5H_5N_3$ (2 Mol. Glucose-*β*-phenylhydrazon + 1 Mol. Phenylhydrazin). Die früher (l. c.) als *β*-Hydrazon beschriebene Verb. vom F. 106—107°. Aus 3 g *α*- oder *β*-Glucose in 1,5 g W. mit 6 g Phenylhydrazin in 20 ccm absol. A.; l. in A. unter Dissoziation; swl. in Ä., Bzl., Chlf. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. anfangs = —4,40°, schließlich = —48,20°. — *Verb.* $C_{12}H_{18}N_2O_5$, $C_6H_8N_2$ (1 Mol. Glucose-*β*-phenylhydrazon + 1 Mol. Phenylhydrazin. Aus 3 g Glucose und 9 g Phenylhydrazin. Farblose Prismen aus A. F. 86—87°; ll. in W. unter Abspaltung von Phenylhydrazin. Mit A. entsteht die Verb. $(C_{12}H_{18}N_2O_5)_2C_6H_8N_2$; swl. in Ä. $[\alpha]_D$ in ca. 4%ig. wss. Lsg. anfangs = —2,82°, schließlich = —28,45°. — *Pyridinverb. des Glucose-β-phenylhydrazons*, $C_6H_{12}O_5NNHC_6H_5$, C_5H_5N. Aus dem *α*- oder *β*-Hydrazon oder einer der Phenylhydrazinverbb. beim Erhitzen mit Pyridin. Trapezförmige Täfelchen aus Pyridin. F. 100—101°; swl. in Ä., l. in W. und A. unter Abspaltung von Pyridin. $[\alpha]_D$ in wss. Lsg. (0,8150 g in 25 ccm) anfangs = —3,38°, schließlich = —32,21°. — *Glucose-β-phenylhydrazon*, $C_6H_{12}O_5N \cdot NHC_6H_5$. Aus der Pyridinverb. oder aus der Phenylhydrazinverb. beim mehrtägigen Stehen mit absol. A. Farblose, prismatische Nädelchen. F. 140—141° (unkorr.); swl. in k. W., wl. in k. A., sll. in h. A., swl. in Ä. $[\alpha]_D^{19}$ anfangs = —4,52° (0,8015 g

Digitized by Google

in 25 ccm W. mit einer Spur Pyridin), schließlich = −53,74° (1,1073 g in 25 ccm W.). In Pyridinlsg. zeigt sich anfänglich geringes Ansteigen der Linksdrehung, dann Übergang zur Rechtsdrehung bis +7,51°, dann wieder langsamer Rückgang. Geht beim Umkrystallisieren aus A. und etwas Eg. bei Zimmertemperatur in das α-Hydrazon über. Letzteres, mit A. gekocht u. dann im Eisschrank auskrystallisiert liefert wieder β-Hydrazon. (LIEBIGs Ann. **362**. 78—114. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

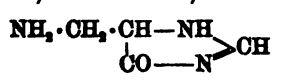
H. Bierry und **J. Giaja**, *Über die diastatische Zersetzung der Lactose und Maltose und ihrer Derivate.* Es wurden vergleichende Verss. angestellt über die Einw. von tierischer *Lactase* und *Maltase* verschiedener Herkunft auf Lactose und Maltose selbst und auf Derivate dieser Zucker; die verwandte Lactase u. Maltase wurden einmal aus Darm oder Pankreas eines Säugetiers, ein zweites Mal aus dem Gastrointestinalsaft eines Mollusks gewonnen. Ließ man macerierten Darm eines Kuh- oder Schafsfötus unter Zusatz eines Antisepticums 2—5 Tage auf das Lacton der von E. FISCHER u. J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 361; C. **89**. I. 419) dargestellten Lactobionsäure einwirken, so wurde dies nur sehr wenig angegriffen, wogegen Lactose unter denselben Bedingungen vollständig hydrolysiert wurde. Der verdauende Saft der Weinbergschnecke dagegen bewirkte eine Aufspaltung sowohl der Lactobionsäure wie auch der Lactose und selbst des Lactosazons unter B. von Galaktose und Gluconsäure; daß diese Wrkg. in der Tat der im Saft enthaltenen Lactase zuzuschreiben ist, wird dadurch bewiesen, daß durch Erhitzen des Saftes auf 70° sein Hydrolysiervermögen gegenüber Lactobionsäure und Lactose zerstört wird. — Ähnlich ausgeführte Verss. mit Maltose und der nach E. FISCHER und J. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1941; C. **89**. II. 682) hergestellten Maltobionsäure ergaben analoge Resultate. Durch macerierten Hundedünndarm wird Maltose rasch zers., das Lacton der Maltobionsäure aber nur sehr wenig hydrolysiert, wogegen der Saft der Weinbergschnecke in beiden Fällen hydrolysierend einwirkt und auch Maltosazon unter B. von Glucose und Glucosazon zers. — Die Verss. lehren, daß Funktion und chemische Struktur der der Verdauung unterworfenen Substanz auf die durch Lactase u. Maltase hervorgebrachten hydrolytischen Rkk. von wesentlichem Einfluß sind, u. daß andererseits in der Wrkg. dieser beiden tierischen Diastasen je nach ihrer Herkunft spezifische Unterschiede bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 268—70. 27/7.*) HENLE.

Julius Tafel und **Rudolf Mayer**, *Hydrolyse von Xanthinen und Desoxyxanthinen.* Der Unterschied, welcher in der Spaltbarkeit der Desoxyxanthine durch Mineralsäuren (vgl. TAFEL, DODT, (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3752; C. **1907**. II. 1402) beobachtet worden ist, veranlaßte die Vff. zu einer systematischen Unters. dieser Rk. Es wurde gefunden, daß nicht nur ein quantitativer Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch eine qualitative Verschiedenheit des Reaktionsverlaufes vorliegt. Das Desoxyanthin und alle in der Stellung 3 nicht methylierten Desoxyanthine werden bei gelindem Erwärmen mit SS. leicht unter B. von CO_2, NH_3 und *5-Aminomethyl-4-imidasolonderivaten* gespalten. Beim *Desoxyxanthin*, *Desoxyheteroxanthin* und *Desoxyparaxanthin* verläuft die Spaltung unter gleichen Bedingungen mit nur unwesentlich verschiedener Geschwindigkeit. Weit beständiger gegen SS. sind die Desoxyxanthine aus 3-Methylxanthin, Theobromin, Theophyllin und Kaffein; tritt eine Spaltung ein, so verläuft sie weit komplizierter und führt zu nicht definierbaren Prodd. — Es wurde ferner die Spaltbarkeit der Desoxyanthine durch Baryt untersucht u. mit derjenigen der Xanthine verglichen. Nach den Verss. von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3269; C. **99**. I. 339) über die Spaltung der Xanthine mit KOH war es wahrscheinlich, daß die

Digitized by Google

Spaltbarkeit mit der Acidität der Xanthine in direktem Zusammenhange stehe. Diese einfache Beziehung kann aber auf Grund der Aciditätsbestst. von WOOD (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1839; C. **1907**. I. 541) nicht bestehen. Die Resultate der Verss. der Vff. gehen mit denjenigen von E. FISCHER mit KOH ganz parallel. Eine einfache Beziehung zwischen Acidität u. Spaltbarkeit ließ sich weder bei den Xanthinen, noch bei den Desoxyanthinen feststellen. Die Regel, welche für die Xanthine wenigstens angenähert gilt, daß die Spaltbarkeit mit der Zahl der Methylgruppen wächst, gilt bei den Desoxyxanthinen nicht. Eine einfache Beziehung zwischen Spaltbarkeit durch alkal. Hydrolyse und der Stellung der Methylgruppen, wie sie für die Säurehydrolyse der Desoxyanthine gefunden worden ist, läßt sich weder für die Xanthine, noch für die Desoxyxanthine ableiten. (Näheres vgl. die Tabellen III. u. IV. im Original.)

Isolierung der Spaltprodukte der Desoxyxanthine durch Säurehydrolyse. Zur quantitativen Best. der Kohlensäure und des Ammoniaks wurden die Basen mit einer gewogenen Menge 20%ig. H_2SO_4 erwärmt, die Kohlensäure wurde in einem Kaliapp. zur Absorption gebracht u. das Ammoniak durch Titration der Spaltflüssigkeit mittels Barytlsg. bestimmt. Der quantitative Verlauf der Spaltung wurde für Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin u. Desoxyparaxanthin festgestellt. — Für die Gewinnung der Aminomethylimidazolonsalze aus den Desoxybasen wird zweckmäßig HCl statt H_2SO_4 angewandt. — Beim Erwärmen von Desoxyheteroxanthin mit kons. HCl auf dem Wasserbade erhält man das salzsaure Salz des *1-Methyl-5-aminomethyl-4-imidazolons*. Die aus dem Salz durch NaOH gewonnene freie Base, $C_5H_9ON_3$ (Zus. analog der untenstehenden Formel), wird aus A. durch Ä. als eine weiße, flockige M. gefällt, die sich in W. sehr leicht zu einer stark alkal. reagierenden Fl. löst. — $C_5H_9ON_3 \cdot HCl$. Nadeln, sll. in W., swl. in A. und anderen organ. Solvenzien. Die wss. Lsg. entfärbt Bromwasser sofort. Das Salz gibt mit Chlf. und alkoh. KOH die Isonitrilrk. — $(C_5H_9ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote Nadeln, l. in h. W. — Pikrat, $C_5H_9ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, lanzettförmige Krystalle, ll. in h. W., wl. in A. und Aceton, unl. in Ä. — Das Hydrochlorid des



5-Aminomethyl-4-imidazolons, $C_4H_7ON_3$, HCl (siehe nebenstehende Formel) wird auf analogem Wege aus Desoxyxanthin gewonnen und zeigt ähnliche Eigenschaften wie obiges Hydrochlorid. — Bei der Spaltung des Desoxyparaxanthins mit HCl bei 80° wird das salzsaure *1-Methyl-5-methylaminomethyl-4-imidazolon*, $C_6H_{11}ON_3 \cdot HCl$, erhalten; Nadeln aus W. durch A. + Ä. — **Desoxytheophyllin** u. **Desoxykaffein** gaben beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 oder kons. HCl ölige oder harzige Prodd., aus welchen sich definierbare Verbb. nicht isolieren ließen.

Reaktionsverlauf bei der Säurehydrolyse der Desoxyxanthine. Bei dem Desoxyxanthin, Desoxyheteroxanthin u. Desoxyparaxanthin wurde der Reaktionsverlauf durch Best. der CO_2-Mengen ermittelt, die in gleichen Zeitintervallen aus je $^1/_{1000}$ Mol. der Base durch Erwärmen mit 2 ccm einer 20%ig. H_2SO_4 auf 58,5° erhalten wurden. Das Ergebnis dieser Messungen ist bereits oben mitgeteilt (vgl. Tabellen im Original). An dem Desoxyparaxanthin wurde der Reaktionsverlauf, ferner durch Best. des in bestimmten Zeitintervallen unter gleichen Bedingungen gebildeten NH_3 festgestellt. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung der hier erhaltenen Werte mit den durch CO_2-Best. ermittelten. — Desoxytheobromin wurde unter gleichen Bedingungen zu 78%, Desoxykaffein zu 92% unverändert wiedergewonnen.

Der **Reaktionsverlauf der Hydrolyse durch $Ba(OH)_2$ bei den Xanthinen und Desoxyxanthinen** wurde durch die Geschwindigkeit der Spaltung ermittelt. Letztere wurde durch die Wägung des Bariumcarbonats gemessen, welches in gleichen Zeitintervallen aus gewogenen Mengen der Basen durch Erhitzen mit

Digitized by Google

krystallisiertem $Ba(OH)_2$ und W. in strömendem Wasserdampf erhalten wird. Über die Ergebnisse s. Einleitung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2546—56. 25/7. [29/6.] Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

E. Wedekind und **F. Paschke**, *Der Mechanismus der Autoracemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze und der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze.* (33. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) Bezüglich der 32. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1029; C. **1908**. I. 1684) bemerken Vff., daß damals die Racemisationsgeschwindigkeit des Bromids der inaktiven Benzylmethylallylphenylammoniumbase noch nicht bestimmt war und diejenige des Jodids mit der von V. HALBAN gefundenen Spaltungskonstante nicht übereinstimmte u. deshalb die Möglichkeit offen blieb, daß die Racemisation, außer durch Spaltung, auch durch intramolekulare Vorgänge mitbestimmt sein könnte. Zur Klärung haben Vff. die fehlenden Racemisationskonstanten der Bromide ermittelt und andererseits den chemischen Zerfall nach verschiedenen Methoden kinetisch untersucht. Außer durch Titration (V. HALBAN), ermittelte man auf kryoskopischem Wege die zeitliche Änderung des Mol.-Gew. der Salze in Bromoformlsg.; vereinzelt konnte die zeitliche Abnahme des Salzgehaltes gewichtsanalytisch durch direkte Fällung mit Ä. bestimmt werden. Die Titration, nach V. HALBAN ausgeführt, erwies sich als nicht zuverlässig genug; Vff. schüttelten die Chlf.-Lsg. mit viel W. aus und ermittelten das noch ungespaltene Salz in der wss. Lsg.

Die Unters. mehrerer Salze ergab, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Zers. und der Inaktivierung übereinstimmen. In den untersuchten Lösungsmitteln zerfallen also die Salze in Tertiärbasen und Halogenalkyle, was sich bei den aktiven Modifikationen durch entsprechende Drehungsabnahme zu erkennen gibt (vgl. auch V. HALBAN, S. 687). Aktive u. inaktive Salze haben dieselbe Zersetzungsgeschwindigkeit und gleiche Spaltungsgleichgewichte. Bei Jodiden u. Bromiden ist jedoch die Lage des Gleichgewichts erheblich verschieden; bei ersteren findet man ca. 6% unverändertes Salz, bei den Bromiden dagegen 40—50% (25°). Somit stellt die spontane thermische Dissoziation einen umkehrbaren Vorgang dar:

$$(R_4)NHlg \rightleftharpoons R_3N + RHlg.$$

Bezüglich des Lösungszustandes zeigen kryoskopische Messungen in Bromoform das Vorhandensein von Doppelmolen. Mit Hilfe des Verteilungssatzes gelang der gleiche Nachweis für Chlf.-Lsg. Die zeitliche Beobachtung der Veränderung der Gefrierpunktsdepression in Bromoform, sowie auch der Abnahme der Leitfähigkeit bestätigten durchweg die durch Titration gefundenen Werte; die mit *Allylmethylphenylbenzylammoniumjodid* und *-bromid*, sowie mit *Propylmethylphenylbenzylammoniumjodid* ausgeführten Verss. sind in Tabellen zusammengestellt.

Außer Chlf. und Bromoform besitzt Tetrachloräthan und ferner Bzl., CS_2 und Äthylenbromid die Fähigkeit, quartäre Ammoniumsalze zu spalten. Da die Salze in den drei letztgenannten Stoffen praktisch unl. sind, so wurden Mischungen mit wenig A. untersucht. In A. und W. konnte selbst bei längerem Erwärmen auf 45° eine Spaltung nicht beobachtet werden. — Vff. bemerken, daß sie auch die Bildungsgeschwindigkeit eines asymmetrischen Ammoniumsalzes in Chlf. gemessen haben; die spontane Dissoziation der Salze ist durch die Ggw. bestimmter Radikale bedingt. — In bezug auf die (nach Abfassung dieser Arbeit erschienene) Abhandlung von V. HALBAN (S. 687) weisen Vff. darauf hin, daß die Bezeichnung Racemisation in der 32. Mitteilung (l. c.) nur im Sinne von Inaktivierung gebraucht wurde, ohne über den eigentlichen Vorgang etwas aussagen zu sollen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2659—65. 25/7. [8/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Thomas Percy Hilditch und **Samuel Smiles**, *Aromatische Selenoniumbasen.*

Digitized by Google

(Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.: C. **1907**. I. 1117.) Man löst 8 g $AlCl_3$ in 10 g Phenetol, fügt 3 g Selendioxyd hinzu, erhitzt 1 Stde. auf dem Wasserbade, zers. das Prod. mit Eis, behandelt mit Dampf und zieht den Rückstand mit Chlf. aus; das in Lsg. gegangene *Triphenetylselenoniumchlorid*, $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3SeCl$, wird in alkoh. Lsg. mit Tierkohle behandelt, worauf es beim Einduasten im Vakuum als fast farblose, halbfeste M. zurückbleibt. Chloroplatinat, $(C_{24}H_{27}O_3S)_2 \cdot PtCl_6$, Nd. beim Eingießen der konz. Lsg. in Aceton in W., F. ca. 82—83° (Zers.), all. in Aceton, A.; das Jodid und Hydroxyd krystallisieren ebenfalls nicht. — *Trianisylselenoniumchlorid* wird analog erhalten; das Chlorid, Jodid und Hydroxyd sind amorph; Chloroplatinat, amorph, zers. sich unterhalb 90°; Dichromat, $(C_{21}H_{21}O_3)_2Cr_2O_7$, orangebraunes Pulver, das sich bei 68—70° zers. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1384—87. Juli. London. Univ. College. Organ.-Chem. Lab.) FRANZ.

Haavard Martinsen, *Beiträge zur Reaktionskinetik der Sulfierung.* Bei der Fortsetzung seiner Studien über die Reaktionskinetik der Nitrierung (Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 385; **59**. 605; C. **1905**. I. 438; **1907**. II. 1496) zeigte es sich, daß *p-Nitroanisol* augenblicklich 1 Mol. HNO_3 aufnahm, wenn es vor der Nitrierung nur eine kürzere Zeit mit H_2SO_4 in Berührung gewesen war, daß aber scheinbar dieselbe Rk. einen größeren Zeitraum in Anspruch nahm, wenn es vorher einen Tag oder länger in H_2SO_4 verweilt hatte. Da die Sulfogruppe die Nitrierung des p-Nitroanisols fast ebenso stark wie eine NO_2-Gruppe gehemmt hatte, so nahm der Vf. hier bei p-Nitroanisol den Eintritt einer Sulfierung im zweiten Falle an. Er wies die Entstehung des p-Nitrosulfoanisols qualitativ nach u. maß die Sulfierungsgk. in ihrer Geschwindigkeit. — Da das gebildete p-Nitrosulfoanisol sich leicht weiter nitrierte, so studierte er die Sulfierung am *p-Nitrotoluol*. Dieses hat den Vorteil, daß es augenblicklich in 2,4-Dinitrotoluol übergeht, das — wie auch *p-Nitro-o-toluolsulfosäure* — selbst bei 46° nur langsam HNO_3 aufnimmt; ferner wirkt konz. H_2SO_4 gar nicht auf p-Nitrotoluol, während absol. und schwach rauchende H_2SO_4 mit passender Geschwindigkeit sulfieren. — Das Verf. besteht kurz darin, daß in verschiedenen Schwefelsäuren reines p-Nitrotoluol zu 0,4, 0,2 und 0,1 Normalität in gut verschlossenen Glaskolben gel., von Zeit zu Zeit eine Probe herauspipettiert u. mit einer passenden Menge 0,2 molarer Vorratslsg. von HNO_3 (in gewöhnlicher konz. H_2SO_4 gel.) gemischt (event. mit H_2SO_4 verdünnt) und nach einer passenden Nitrierungszeit eine Probe im Nitrometer auf den Gehalt an freier HNO_3 analysiert wurde.

Der Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Resultate: 1. Die *Sulfierung des p-Nitrotoluols*, in H_2SO_4 gel., ist in bezug auf die organische Substanz eine Rk. erster Ordnung. 2. Die Sulfierung wird durch das bei der Rk. entstandene W. beeinflußt, indem sie gehemmt wird. 3. Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene *Schwefelsäuren* wirken, ist um so größer, je stärker die S. ist. Eine und dieselbe Menge W. scheint relativ viel kräftiger zu wirken, wenn sie zu einer absol. S. als Verdünnungsmittel, als zu einer rauchenden zugefügt wird. 4. Die Sulfierungsgeschwindigkeit bei 25° läßt sich durch folgende Werte der Koeffizienten ausdrücken: in Medium H_2SO_4, 2,4% SO_3: k_1 = 0,003; H_2SO_4: k_1 = 0,0004; 99,4% H_2SO_4, 0,49% H_2SO_3: k_1 = 0,0000005. 5. Der Geschwindigkeitskoeffizient wächst für je 10° Temperaturerhöhung auf das Doppelte bis Zweieinhalbfache. 6. Es ist ein schnelles und einfaches Messungsverf. angegeben, mit welchem man die Kinetik der Sulfierung verfolgen kann. Das Verf. läßt sich nicht nur bei Sulfierung in verd., homogener Lsg. brauchen, sondern auch bei konz., sogar heterogener Lsg.; es ermöglicht z. B. auch die Best. der Löslichkeit nitrierbarer Stoffe in Schwefelsäuren, man bestimmt dazu die Menge in einem bestimmten Vol. gel. Substanz durch den Verbrauch von HNO_3 bei einer nachfolgenden Nitrierung.

Digitized by Google

Der Vf. isolierte die *p-Nitro-o-toluolsulfosäure* als Ba-Salz, $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba$; fast farblose Nadeln (aus W.). — Diejenigen Substituenten des Benzolkerns, welche die Nitrierungsgeschwindigkeit in negativem (oder positivem) Sinne beeinflussen, sind auch in bezug auf die Sulfierungsgeschwindigkeit negativ (oder positiv). — Das Verf. läßt sich auch als Vorlesungsversuch verwenden; man löst p-Nitrotoluol oder andere Stoffe in schwach rauchender H_2SO_4 bei einer ausprobierten Temp., wo die Sulfierung etwa im Laufe einer Stunde beendigt ist, und verd. gleich große Proben mit gleichen Vol. W.; es scheidet sich dann um so weniger Substanz aus, je länger sie in der S. verweilt hatte. (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 713—25. 2/6. [Februar.] Lab. d. techn. Schule Kristiania.)

BLOCH.

Jul. Obermiller, *Die Acidität der verschiedenen Phenolsulfosäuren.* LEY und ERLER haben nach Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. der Dinatriumsalze der Phenolcarbonsäure angenommen, das Phenolwasserstoffatom der Phenol-o-sulfosäure sei weniger sauer als das der p-Säure (Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 401; C. **1908**. I. 2037). Diese Beobachtung steht nach ihrer Ansicht mit OSTWALDs Aciditätsregel im Einklang, wonach die Acidität des Wasserstoffs der zweiten Säuregruppe mit der Näherung der Säuregruppen aneinander abnimmt. Vf. bemerkt hierzu, daß es gar nicht sicher sei, daß bei der p-Stellung die Gruppen weiter voneinander entfernt seien als bei der m-Stellung. (Vergl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 65; C. **1908**. I. 946). Daß ferner das Phenolwasserstoffatom der o-Säure weniger sauer sei als das der p-Säure, trifft bei den Sulfosäuren nicht zu. Es zeigt nämlich das Dimagnesiumsalz der Phenol-o-sulfosäure weniger Neigung zur Hydrolyse als das p-Salz, und wegen des Zusammenhanges zwischen Acidität und hydrolytischem Zerfall folgt, daß der Phenolwasserstoff der o-Säure saurer als der der p-Säure ist. Die Tendenz des Cu-Salzes zur B. basischer Salze kann daher auch nicht mit der geringeren Acidität dieser o-Säure zusammenhängen. Andererseits steht diese Tendenz im Gegensatz zum hydrolytischen Zerfall, wo viel S. mit wenig Base eine Verb. eingeht. Im Einklang mit dieser Auffassung ist die Tendenz, basische Bleisalze zu bilden, am geringsten, bei der p-, stärker bei der o-Säure, am stärksten bei der 2·4-Disulfosäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 79—81. 8/7. [10/5.] Stuttgart. Inst. f. Elektroch. u. techn. Ch. d. Hochsch.)

MEUSSER.

Kurt H. Meyer, *Über die Halochromie der Chinone.* Chinone besitzen allgemein die Fähigkeit, mit SS. oder gewissen Metallhalogeniden salzartige Verbb. zu bilden, deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone. Diese Farbsalze sind lockere Additionsverbb., denn durch Einw. von W. erhält man aus ihnen leicht das unveränderte Chinon zurück. Solche Doppelsalze (mit $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$) sind völlige Analoga der Salze mit anorganischen SS. — An Diphenylchinomethan und Benzaurin wurde spektroskopisch nachgewiesen, daß die Zinnchloridsalze und die Sulfate der Chinone das gleiche Absorptionsspektrum besitzen, also optisch gleichwertig sind. — Benzochinon liefert mit $SnCl_4$ ein rotes Doppelsalz; desgleichen Toluchinon, Xylochinon und Thymochinon. β-Naphthochinon verbindet sich mit $SnCl_4$ zu einem grünen Salz; da sich aber das Chinon aus ihm nicht unvers. wieder gewinnen läßt, so ist es zweifelhaft, ob auch dem reinen Salz die grüne Farbe zukommt. Wahrscheinlich wird dies durch die Beobachtung, daß Phenanthrenchinon außer den roten Salzen auch solche von tiefgrüner Farbe bildet; mit SO_2 vereinigt es sich bei tiefer Temp. zu einem ziegelroten Additionsprod. Die roten Salze entstehen wahrscheinlich, wenn nur ein O-Atom an der Salzbildung teilnimmt, die grünen, wenn beide beteiligt sind.

Durch Einführung von Halogen scheint die Basizität und damit die Fähigkeit, Farbsalze zu bilden, bedeutend vermindert zu werden; weder von Chloranil, noch

Digitized by Google

von Tetrachlor-o-chinon ließ sich ein Doppelsalz isolieren. Entsprechend wie die gewöhnlichen Chinone verhalten sich die Methylenchinone (*Fuchson*, *Benzaurin*); die Lichtabsorption ihrer Lsgg. in Chlf., ferner die der $SnCl_4$-Doppelsalze in Chlf. und der Lsgg. in konz. H_2SO_4 wurde nach HARTLEY und BALY aufgezeichnet und ist in 2 Figuren dargestellt. Während die freien Chinone das Violett nur allgemein absorbieren, ohne ein Band zu zeigen, besitzen die $SnCl_4$-Salze und die Sulfate dasselbe charakteristische Absorptionsband im Blaugrün. Auch hier sind also die Doppelsalze tiefer farbig als die freien Verbb. — Benzophenon und Benzil liefern gleichfalls Doppelsalze. — Bezüglich der Konstitution der Chinonsalze ist anzunehmen, daß in ihnen das Chinon keine formulierbare Änderung erfährt; die Farbvertiefung erfolgt lediglich durch Anlagerung von S. oder Metallhalogenid. Das $SnCl_4$-Salz des Benzophenonchlorids, wie auch die Doppelsalze des Triphenylchlormethans sind von demselben Standpunkte aus zu betrachten, desgleichen die halochromen Triarylcarbinolsulfate; in der Tat enthalten letztere Verbb. 1 Mol. H_2SO_4 mehr als dem normalen Sulfat entspricht. Bei tiefer Temp. liefert Triphenylchlormethan gelbe Verbb. mit überschüssiger HCl.

Benzochinonzinnchlorid, $O:C_6H_4:O, SnCl_4, C_6H_6$, aus den Komponenten in Bzl.; dunkelrote, lange, voluminöse Nadeln; zers. sich größtenteils im Exsiccator. Bisweilen wurden dunkelrote Blättchen erhalten, deren Zus. annähernd dem benzolfreien Prod. entsprach. — *α-Naphthochinonantimonpentachlorid*, $O:C_{10}H_6:O, (SbCl_5)_2$, rote Nadeln aus CS_2; wird im Exsiccator grünlich unter weitgehender Zers. Nur aus der frisch bereiteten Substanz läßt sich das Chinon durch A. wieder gewinnen. — *Anthrachinonantimonpentachlorid*, $O:C_{14}H_2:O, (SbCl_5)_2$; zinnoberrote Nadeln aus Chlf.; wird an der Luft gelb, dann farblos; bildet mit W. sofort Anthrachinon zurück. — *β-Naphthochinonzinnchlorid*, $O:C_{10}H_6:O, SnCl_4$; grüne Flocken aus CS_2; liefert mit W. oder A. gelblichgrüne Zersetzungsprod. — *Phenanthrenchinon* liefert folgende Salze, aus denen sich das Chinon unverändert wieder gewinnen läßt. $(C_{14}H_8O_2)_2, HgCl_2$, kleine, rote Krystalle. — $C_{14}H_8O_2 \cdot ZnCl_2$, rotviolette Nädelchen aus Eg. — $(C_{14}H_8O_2)_3, FeCl_3$; rostrote Prismen. — Kühlt man die hellgelbe, konz. Lsg. in fl. SO_2 auf —50° ab, so erstarrt sie zu ziegelroten Krystallen, die beim Erwärmen zur hellgelben Lsg. schm. u. beim Verdampfen des SO_2 das Chinon hinterlassen. — $C_{14}H_8O_2, SnCl_4$, dunkelgrüne Nädelchen aus Chlf.; wird an der Luft rot und beim Erhitzen oder im Exsiccator wieder grün. Aus Bzl. erhält man ein grünes, Bzl.-haltiges Salz. — $C_{14}H_8O_2, AlCl_3$, aus Chinon in Chlf. u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol; grüner Nd. (unrein); raucht stark an der Luft und wird rasch gelb. — *Benzophenonantimonpentachlorid*, $(C_6H_5)_2CO, (SbCl_5)_2$, aus CS_2 gelbe Nadeln. — *Benzilzinnchlorid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5, SnCl_4$, gelbe Tafeln aus CS_2. — $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5)_2SnCl_4$, gelbe Nadeln aus der Bzl.-Lsg. der Komponenten. — Durch Einw. von HCl auf *Triphenylchlormethan* bei —60° entsteht $(C_6H_5)_2CCl \cdot (HCl)_3$; eigelb; verliert schon bei —45° HCl. — Analog liefert *Triphenylbrommethan* das Doppelsalz $(C_6H_5)_2CBr(HBr)_3$; eigelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2568—76. 25/7. [1/7.] Leipzig und Marburg. Chem. Univ.-Inst.) JOST.

Marcel Guerbet, *Neue synthetische Methode zur Darstellung der primären Alkohole der aromatischen Reihe.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 102—9. 1/8. — C. **1908**. I. 1388; II. 507.) DÜSTERBEHN.

W. Herz und **Hermann Dick**, *Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd.* Nach LIEBIG und WÖHLER und CURTIUS bilden Br und Benzaldehyd Brombenzylbenzoat. Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß diese Umsetzung nach dem Schema einer bimolekularen Rk. verläuft, zumal da das Brom-

Digitized by Google

benzylbenzoat als Additionsprod. von Benzaldehyd und Benzoylbromid aufgefaßt werden kann:

$$C_6H_5 \cdot COH + Br_2 = C_6H_5 \cdot COBr + HBr,$$
$$C_6H_5 \cdot COBr + C_6H_5 \cdot COH = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot C_6H_5.$$

Auf die Reinigung aller benutzten Verbb. wurde besonderer Wert gelegt. Das Br gewann man aus reinstem Br durch Entwässern mit H_2SO_4 und fraktionierte Krystallisation. — Der Fortgang der Rk. wurde verfolgt durch Titration des zu bestimmten Zeiten noch unverbrauchten Br. Ausgeführt wurden die tabellarisch zusammengestellten Verss. wie von HERZ und MYLIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3816; **40**. 2898; C. **1907**. I. 247; II. 582) beschrieben. — Zwei Versuchsreihen in Chlf. zeigen, daß die Konstantenwerte, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, von der Konzentration unabhängig sind. — Der Einfluß von CS_2 als Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem des Chlf. nur wenig verschieden; in CCl_4 dagegen sind die Werte für die Konstanten etwa 1000-mal so groß wie bei Chlf., bezw. CS_2. Da bei vorstehenden Verss. die Reihenfolge der Lösungsmittel bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit anders ist, als bei der Einw. von Br auf Zimtsäure, so ist zu schließen, daß der Einfluß der Lösungsmittel für jeden Typus von Umsetzungen individuell verschieden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2645—48. 25/7. [16/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Franz Kunckell, *Über das 1-Chloracetyl-m-chlortoluol und zwei Dinitrochlortoluylsäuren.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf m-Chlortoluol in CS_2 bei Ggw. von $AlCl_3$ entsteht *1-Chloracetyl-m-chlortoluol*, $ClCH_2 \cdot CO(1) \cdot C_6H_4[CH_3(2)]Cl(4)$; weiße Nadeln aus A., F. 90°; ll. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl., Lg.; unl. in W.; reizt die Schleimhäute. Die Stellung der eingetretenen Chloracetylgruppe wurde durch Oxydation mit $KMnO_4$ nachgewiesen, wobei *m-Chlortoluylsäure* (F. 171°) gebildet wird. — Löst man Chloracetylchlortoluol in rauchender HNO_3 u. erwärmt mehrere Stunden auf 80—90°, so scheidet sich *Dinitrochlortoluylsäure*, $(NO_2)_2C_6H_2 \cdot Cl(CH_3) \cdot COOH$, in reiner Form ab; blaßgrüne Nädelchen aus sd. W.; F. 223°; ll. in Ä.; etwas schwerer in A. und Chlf.; swl. in W. — Liefert beim Erwärmen mit Anilin *Dinitrocarboxytolylphenylamin*, $(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)(COOH)NH \cdot C_6H_5$; F. 174°. — Unter etwas abgeänderten Bedingungen erhält man aus Chloracetylchlortoluol und rauch. HNO_3 eine *isomere Dinitrochlortoluylsäure;* lange, blaßgrüne Nadeln aus sd. W.; F. 187—191°. — Mit heißem Anilin bildet sie gleichfalls ein *Phenylaminderivat*, $C_{14}H_{11}O_6N_3$; goldgelbe Nadeln aus A.; F. 216°. — Die Konstitution der beiden Dinitrochlortoluylsäuren steht noch nicht fest. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2648 bis 2650. 25/7. [15/7.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

J. Bougault, *Neue Darstellungsweise von gemischten Anhydriden organischer Säuren.* Jod reagiert bekanntlich auf die wss. Lsg. des Na-Salzes der Phenylisocrotonsäure unter B. des Jodlactons, $C_6H_5 \cdot \underline{CH} \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \underline{O}$, in Ggw. eines sehr großen Sodaüberschusses, aber unter B. von Benzoylacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$. Gibt man aber zu der die Phenylisocrotonsäure u. überschüssiges Na_2CO_3 enthaltenden wss. Lsg. eine genügende Menge einer organischen S. (Benzoesäure, Zimtsäure etc.) in Form ihres Na-Salzes und darauf allmählich Jod, so erhält man einen Nd. des gemischten Anhydrids der Benzoylacrylsäure und der betreffenden aromatischen Säure. Dargestellt wurden auf diese Weise die gemischten Anhydride der Benzoylacrylsäure einerseits und der Benzoesäure, Zimtsäure, Phenylessigsäure und Benzoylpropionsäure andererseits.

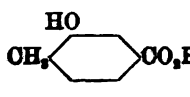
Benzoesäurebenzoylacrylsäureanhydrid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 158°, unl. in W., fast unl. in k. A., etwas leichter in sd. A., Ä. u.

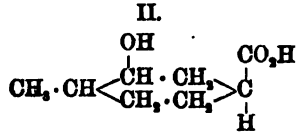
Digitized by Google

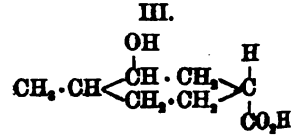
Bzl., am leichtesten in Chlf. Durch Sodalsg. wird das Anhydrid in der Kälte nicht angegriffen, bei Wasserbadtemp. aber langsam, rascher durch sd. Natronlauge unter B. von Acetophenon (aus der Benzoylacrylsäure) zerlegt. Die sd., alkoh. Anhydridlsg. entwickelt auf Zusatz von etwas Sodalsg. sofort den Geruch des Benzoesäureäthylesters. Durch sd., verd. Essigsäure wird das Anhydrid in kurzer Zeit in seine Komponenten, bei gleichzeitigem Zusatz von Zn in Benzoesäure u. Benzoylpropionsäure gespalten. — Die übrigen gemischten Anhydride, das *Zimtsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 154°, *Phenylessigsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 118°, und das *Benzoylpropionsäurebenzoylacrylsäureanhydrid*, F. 156°, zeigen ein analoges Verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 249—51. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

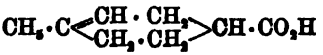
H. Cousin und **H. Hérissey**, *Oxydation des Isoeugenols. Über das Dehydrodiisoeugenol.* (Vgl. S. 508.) Der beste Weg zur Darst. des Dehydrodiisoeugenols, $C_{20}H_{22}O_4$, ist der folgende. Man löst 20 ccm Isoeugenol in 180 ccm 95%ig. A., gibt unter Rühren 40 ccm Eisenchloridlsg., D. 1,26, u. darauf 120 ccm W. hinzu, filtriert den entstehenden Nd. nach 24 Stdn. ab, wäscht ihn mit 40 ccm 45%ig. A. aus u. krystallisiert ihn aus 95%ig. A. um. Ausbeute 20—23% des angewandten Isoeugenols. Farblose, wasserfreie Nadeln oder flache Blättchen, F. 133° (korr.), unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. u. Alkalilauge, wird in absol.-alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ grünlichblau gefärbt. — Das gleiche Dehydrodiisoeugenol kann man auch durch Einw. von verd. $FeCl_3$-Lsg. auf eine wss. Isoeugenollsg., oder durch Einleiten von Luft in die mit einem Glycerinauszug von Russula delica versetzte wss. Isoeugenollsg. erhalten. — *Dimethyldehydrodiisoeugenol*, farblose Blättchen, F. 126° (korr.). — *Diacetyldehydrodiisoeugenol*, weiße, harte Krystalle, F. 114° (korr.). — *Dibenzoyldehydrodiisoeugenol*, farblose, strahlig angeordnete Nadeln, F. 119—120° (korr.). Die 3 letzteren Derivate sind unl. in W., l. in A., Ä., Bzl. und Chlf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 247—49. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Andrew Norman Meldrum und **William Henry Perkin jun.**, *Die cis- und trans-Modifikationen der 1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure und ihre Umwandlung in 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure.* Eine früher beschriebene Synthese der 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure (PERKIN jun., Journ. Chem. Soc. London **85**. 416; C. **1904**. I. 1439) war umständlich und wenig ergiebig. Das neue Verf. geht von der p-Tolylsäure aus, die durch Sulfonierung in 2-Sulfo-p-toluylsäure übergeführt wird, aus der bei der Kalischmelze 2-Oxy-p-toluylsäure entsteht. Letztere läßt sich zu 1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure reduzieren. Diese S. enthält 3 a. C u. sollte daher in 4 a. Formen existieren; es lassen sich aber nur zwei isolieren, von denen die eine Hydroxyl und Carboxyl in cis-Stellung (II.) enthält, da sie leicht ein Lacton bildet, während die andere die trans-Form (III.) ist, welche beim Erhitzen langsam in das Lacton von II. übergeht. Den beiden Oxysäuren entsprechen zwei Bromderivate, aus denen bei der Abspaltung von HBr nur 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure (IV.) entsteht. Ein weiterer Unterschied zwischen den

I. 

II. 

III. 

IV. 

V.

beiden Oxysäuren zeigt sich im Verhalten gegen Chromsäure, durch welche die

Digitized by Google

cis-Säure ziemlich leicht zur Ketosäure oxydiert wird, die bei weiterer Oxydation in β-Carboxy-δ-acetylvaleriansäure (V.) übergeht; die trans-Säure wird dagegen viel schwerer angegriffen und liefert dann sofort V.

Experimentelles. 200 g p-Toluylsäure erhitzt man mit 500 ccm Schwefelsäuremonohydrat 8 Stdn. auf 150° und vermischt das erkaltete Prod. mit 650 ccm W.; *2-Sulfo-p-toluylsäure*, $C_8H_8O_5S$, bildet farblose Nadeln mit $3H_2O$ aus W. oder Krystalle aus Eg. mit $1H_2O$. Saures Ba-Salz, $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 5H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von 1 Mol. Sulfosäure zur Lsg. des beim Digerieren der Sulfosäure mit $BaCO_3$ entstehenden Ba-Salzes in Tafeln, wl. in W., ab. — Man erhitzt 1 g KOH mit sehr wenig W. im Nickeltiegel auf 200°, trägt langsam 356 g Sulfosäure ein und erhitzt allmählich auf 260° bis die Schm. völlig fl. ist; das Prod. löst man in W., neutralisiert mit H_2SO_4, filtriert das K_2SO_4 ab und säuert das Filtrat mit HCl an; *2-Oxy-p-toluylsäure* (I.) bildet farblose Nadeln aus W., F. 206—207°; ist nur wenig mit Wasserdampf flüchtig. — In die sd. Lsg. von 40 g Oxysäure in 1250 ccm A. trägt man so schnell wie möglich 150 g Na ein, setzt nach dem Auflösen desselben 300 ccm W. hinzu, neutralisiert nahezu mit HCl, engt ein, säuert an und zieht mit Ä. aus; den äth. Extrakt verestert man durch 48-stdg. Stehen mit 4 Tln. einer 4%ig. alkoh. HCl und fraktioniert den entstandenen Ester bei 20 mm, wobei man die Fraktion 157—163° sammelt. 90 g des Esters löst man in 200 ccm Methylalkohol und 45 g KOH, läßt die Lsg. 24 Stdn. stehen und filtriert das K-Salz der cis-Säure ab; aus dem nahezu neutralisierten Filtrat scheidet sich nach dem Verjagen des Methylalkohols und Ansäuern die trans-Säure ab.

cis-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure, $C_8H_{14}O_3$ (II.), Prismen aus W., F. 130 bis 132°, ll. in W., Ä.; bei langsamer Dest. unter 20 mm erhält man das *Lacton* $C_8H_{12}O_2$, $Kp._{17}$ 128—130°, das beim Abkühlen erstarrt und dann bei 30—33° schm., l. in h. W.; bei der Hydrolyse mit wss. Na_2CO_3 wird die cis-Säure regeneriert. — Erwärmt man die Lsg. der S. in k. gesättigter, wss. HBr auf dem Wasserbade, so scheidet sich die *cis-2-Brom-1-methylcyclohexan-4-carbonsäure* ab, $C_8H_{13}O_2Br$, Krystalle aus PAe., F. ca. 118° (Zers.) nach dem Rotwerden bei 105°, sll. in Ameisensäure, Chlf., A., Bzl., l. in w. W.; beim Kochen mit 5 Tln. Pyridin entsteht *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_2$ (IV.). Krystalle aus PAe., F. 97—99°. — *trans-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure*, $C_8H_{14}O_3$ (III.), rechtwinklige Tafeln aus W., F. 160—161°, wl. in W., Ä., scheint unter 15 mm unzers. zu destillieren, geht aber unter gewöhnlichem Druck in das Lacton der cis-Säure über. — Da die trans-2-Brom-1-methylcyclohexan-4-carbonsäure nicht krystallisiert, wurde sie mittels k., 10%ig., alkoh. H_2SO_4 verestert und der rohe Bromester, $Kp._{100}$ ca. 170—175°, 1 Stde. mit 5 Vol. Diäthylanilin digeriert, wobei der *1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_2$, $Kp._{100}$ ca. 148°, entsteht. — Zur *Darst. der 1-Methyl-Δ^1-cyclohexen-4-carbonsäure* fraktioniert man das obenerwähnte Gemisch der Ester der cis- und trans-Säure und verseift die Fraktion $Kp._{20}$ 150—170° mit methylalkoh. KOH; die Oxysäuren werden dann mit k., kons. HBr behandelt u. wie die trans-2-Bromsäure weiterbehandelt.

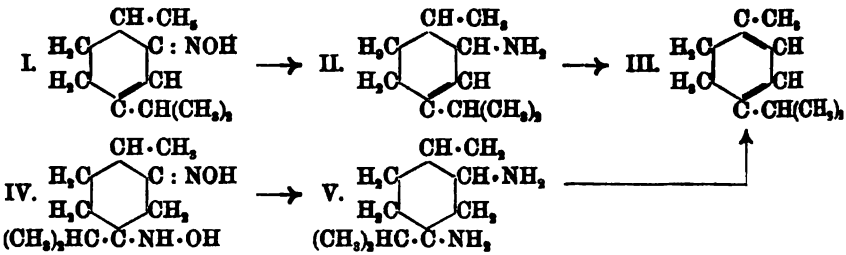
Zur Oxydation der cis-Säure löst man 30 g in 150 ccm W. und fügt bei 75° allmählich 40 g $K_2Cr_2O_7$ und 30 ccm H_2SO_4 in 150 ccm W. hinzu; die Lsg. wird mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, im Extraktionsapp. ausgeäthert u. der Extrakt mit 2,5%ig. alkoh. HCl in 4 Tagen verestert; *1-Methylcyclohexan-2-on-4-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_3$, Öl, $Kp._{25}$ 146—148°, liefert bei der Hydrolyse mit verd. HCl *1-Methylcyclohexan-2-on-4-carbonsäure*, $C_8H_{12}O_3$, Krystalle aus Ä., F. 112—113° (nach vorherigem Erweichen), ll. in W., wl. in k. Ä. — *Oxim*, $C_8H_{13}O_3N$, Prismen aus W., F. 193—195°, ll. in sd. W., swl. in Ä. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}O_3N_3$, Krystallpulver F. 193—195° (unter geringer Zers.), swl. in W., A. — *β-Carboxy-δ-acetylvaleriansäure*, $C_8H_{12}O_5$ (V.), entsteht aus 6 g trans-Säure, in möglichst wenig h. W. gel., bei

Digitized by Google

der Oxydation mit 9 g $K_2Cr_2O_7$ und 8 ccm H_2SO_4 in 50 ccm W. auf dem Wasserbade, Krystalle aus Ä., F. 119—120°, sll. in W.; KOBr erzeugt sofort Bromoform. — *Oxim*, $C_8H_{13}O_3N$, Krystallkrusten aus Bzl., erweicht bei 130° und schm. bei 135 bis 140° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., PAe. — *Semicarbazon*, $C_9H_{16}O_3N_3$. — cis-1-Methylcyclohexan-2-ol-4-carbonsäure liefert unter diesen Bedingungen dasselbe Oxydationsprod. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1416—28. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

C. Harries und **Riko Majima**, *Zur Konstitution des Terpinens.* Die Konstitution des eine der beständigsten Formen der dihydrierten Cymole darstellenden Terpinens hat sich noch nicht exakt festlegen lassen, besonders weil man es in reinem Zustande bisher nicht isolieren u. deshalb direkt nicht einwandfrei abbauen konnte. Veranlaßt durch eine Beobachtung von WALLACH und LAUFFER hatte HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1169; C. **1902**. I. 1007) für den dem Terpinennitrosit (F. 155—156°) zugrunde liegenden KW-stoff die Formel eines $\Delta^{1,4}$-Menthadiens aufgestellt. Nachdem AMENOMIJA gezeigt hatte, daß bei der Reduktion des Terpinennitrosits Carvenonoxim, bezw. Carvenon gebildet wird, und WALLACH daraufhin seine frühere Angabe berichtigte, entbehrt obige Formel jetzt der Begründung. Es ist höchst wahrscheinlich geworden, daß sie durch die eines $\Delta^{1,8}$-Menthadiens zu ersetzen ist. — Bei Verss., das zum Terpinen in nahen Beziehungen stehende (vielleicht mit ihm identische) Carvenen aus Carvenon durch Behandeln mit Chlorphosphor u. nachherige Reduktion mit Zinkstaub zu erhalten, zeigte sich, daß man aus dem leicht entstehenden Chlormenthadien das recht fest sitzende Cl durch schwache Reduktionsmittel nicht herausnehmen kann.

Ein anderer Weg für die Umwandlung des Carvonons in Carvenen ist die Überführung des ersteren in Carvenamin (über das Oxim) oder über das Oxaminoxim in Menthandiamin-(2,4) u. Abspaltung der Amingruppen durch Dest. der Phosphate:



Die Rk. der ersten Gleichung führt eindeutig zum $\Delta^{1,8}$-Menthadien, die der zweiten kann möglicherweise isomere Prodd. liefern, da eine Abspaltung der Aminogruppen auch nach anderen Richtungen denkbar ist. Wie der Vers. zeigte, entstehen nach beiden Methoden cymolfreie KW-stoffe, die zwar ähnlich, aber nicht identisch sind. Beide enthalten reichlich Terpinen; das nach Methode 2 gewonnene Öl polymerisiert sich bald und wird dickflüssig, enthält also noch einen sehr veränderlichen KW-stoff. Während die bisher als reines Terpinen beschriebenen Verbb. wegen ihrer Bildungsweise kaum als einheitlich aufzufassen sind, dürfte das Carvenen ein verhältnismäßig reines Prod. sein; die beobachtete hohe Exaltation deutet auf konjugierte Doppelbindungen hin. — Durch Arbeiten von WALLACH ist es unwahrscheinlich geworden, daß der von HARRIES (LIEBIGS Ann. **328**. 322; C. **1903**. II. 1062) aus Dihydrocarvylamin erhaltenen Verb. die Konstitution eines $\Delta^{1,8}$-Menthadiens zukommt. Es ist denkbar, daß bei der B. die außerhalb befindliche Doppelbindung in den Kern wandert, wodurch das asymmetrische C-Atom aufgehoben und das beobachtete optische Verhalten bedingt wird.

Digitized by Google

Bei der Darst. von *Carvenon* aus Terpinennitrosit, resp. Terpinennitrolpiperidin kann man gleichzeitig größere Mengen dieser Körper in der nur mit W. gekühlten Eg.-Lsg. mit Zinkstaub reduzieren. Auch *Terpinennitronitrosit* liefert bei gleicher Behandlung (ca. 38%) Carvenon. — Durch Anwendung der Methode der Oximierung (HARRIES, LIEBIGS Ann. **330**. 191; C. **1904**. I. 943) ließ sich nachweisen, daß zwei *isomere Carvenonoxime* (I.) existieren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Hydrochloride trennen lassen. Das aus Carvenon und Hydroxylaminhydrochlorid in Methylalkohol in festen Krusten erhaltene Hydrochlorid ist ll. in Methylalkohol, etwas weniger leicht in A., wl. in Ä. Aus wenig h. A. krystallisiert bei Zusatz von wenig Ä. ein Hydrochlorid, das schließlich bei 113—114° schm. und beim Neutralisieren Krystalle eines Oxims vom F. 90—92° gibt. Die Mutterlauge liefert durch ein besonderes Verf. das Hydrochlorid des isomeren Carvenonoxims; Krystalle vom F. 105—113°; gibt beim Neutralisieren das isomere Oxim als nicht krystallisierendes Öl.

Carvenylamin läßt sich nicht gewinnen durch Reduktion von Carvenonoxim mit Zinkstaub und Eg.; es entsteht hierbei vielmehr ein leicht verseifbares *Carvenylimin*, das als Oxalat, $C_{10}H_{17}N \cdot 2(C_2H_2O_4)$, isoliert wurde. Oxalat, krystallinisch, hygroskopisch; im trocknen Zustande beständig; ll. in k. W.; aus der Lsg. scheidet sich allmählich, rasch beim Erhitzen, Carvenon ab. Das aus dem Oxalat in Freiheit gesetzte Imin riecht nach NH_3; $Kp._{12}$ 105°; zers. sich beim Stehen unter Abgabe von NH_3. Die mit HCl unter Kühlung neutralisierte u. vom abgeschiedenen Carvenon ausgeätherte, klare, wss. Lsg. des Iminhydrochlorids trübt sich langsam, schnell beim Erwärmen. — Wird bei der Darst. des Carvenylimins erwärmt, so erhält man in der Hauptsache Carvenon; es ist somit wahrscheinlich, daß als direktes Reduktionsprod. des Oxims Carvenylimin entsteht, welches durch Säure leicht hydrolysierbar ist:

$$(\text{Oxim}) \gtrless C : NOH + 2H \longrightarrow (\text{Imin}) \gtrless C : NH + H_2O \longrightarrow (\text{Carvenon}) \gtrless CO + NH_3.$$

Wie durch besondere Verss. festgestellt wurde, ist es ausgeschlossen, daß bei der B. des Carvenons durch Reduktion von Terpinennitrosit mit Zinkstaub u. Eg. Carvenonoxim als Zwischenglied entsteht (WALLACH). — Carvenonimin bildet sich auch bei der Reduktion von Carvenonoxim mit Al-Amalgam.

Gleichzeitig erhält man hierbei aber auch *Carvenylamin* [2-Aminomenthen-(3)] (II.). Um das Gemisch der beiden Basen zu trennen, zers. man die wss. Lsg. der Oxalate mit NaOH, äthert aus und fraktioniert den Rückstand über BaO; die bei 83—100° unter 9 mm Druck sd. Fraktion liefert schließlich das Carvenylamin, $C_{10}H_{19}N$; $Kp._{10}$ 86—89°; $D.^{20}_4$ 0,8762; $n_D^{20} = 1{,}469\,66$. — Das Acetylderivat krystallisiert nicht, ebenso das Benzoyl- und Phenylharnstoffderivat. — Hydrochlorid u. Nitrat, nicht hygroskopische Krystalle; sll. in W., A. und Ä. — Saures Oxalat, nicht hygroskopisches Pulver; F. unscharf gegen 120°. — *Carvenen* oder *$\Delta^{1,3}$-Menthadien*, $C_{10}H_{16}$ (III.), durch Neutralisieren von Carvenylamin mit H_3PO_4, Eindampfen und trockene Dest. des Rückstandes unter vermindertem Druck; Öl von angenehmem, nicht starkem, citronenartigem Geruch; $Kp._{15}$ 68—70°; $D.^{18}_4$ 0,8453; $n_D^{18} = 1{,}485\,79$; Mol.-Refr.: ber. 45,25, gef. 46,22. Liefert ca. 30% Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16}O_2N_2$; F. 155—156°. — *Carvenonoxaminoxim* (IV.), aus Carvenon und Hydroxylamin in k. Methylalkohol; F. 162—162,5°, schnell erhitzt, 162,5—164° (nicht, wie früher angegeben, 167—168°).

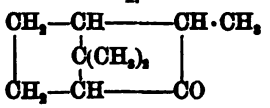
Behandelt man in der Siedehitze Oxaminoxim in Methylalkohol mit gelbem HgO, so bildet sich *Carvenonnitrosoxim*, $C_{10}H_{18} \cdot O_2N_2$; blaue Krystalle aus sd. PAe.; F. 113—115°. Wahrscheinlich liegt ein monomolekulares Carvenonnitrosoxim oder ein Gemisch davon mit der Dimolekularform vor. — Durch Behandeln von Carvenonoxaminoxim mit Na und sd. A. erhält man *Menthandiamin-(2,4)*, $C_{10}H_{22}N_2$

Digitized by Google

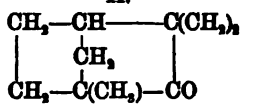
(V.), Kp.$_{12}$ 121,5°; D.$^{20}_4$ 0,9192; n_D^{20} = 1,4848. — Das Hydrochlorid krystallisiert langsam, Sulfat u. Nitrat nicht. — Pt-Doppelsalz, sll. in W. und A. — n. Oxalat, hygroskopisches Pulver. — Das Benzoylderivat krystallisiert nicht, das *Phenylharnstoffderivat*, $C_{24}H_{32}O_2N_4$, langsam; es schm., aus A. mit W. gefällt, bei 220 bis 222°. — *KW-stoff aus Menthandiamin*, $C_{10}H_{16}$, durch trockene Dest. des Phosphats im Vakuum; Kp.$_{11}$ 62—65°; D.$^{17}_4$ 0,8611; n_D^{17} = 1,488 02; verändert sich leicht an der Luft (D.$^{17}_4$ 0,8730). Führt man die trockene Dest. unter gewöhnlichem Druck aus, so polymerisiert sich das entstandene Prod. in 2½ Monaten zum Sirup. — Bei der Zers. des Menthandiaminchlorhydrats mit $NaNO_2$ bildet sich anscheinend kein Terpinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2516—29. 25/7. [22/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Walter Hamis Glover, *α-Methylcampher und Fenchon*. Nach der Fenchonformel (I.) von WALLACH (LIEBIGs Ann. **300**. 319; C. **98**. I. 575) wäre zu erwarten, daß das Fenchon dem α-Methylcampher sehr ähnlich wäre, was aber nicht zutrifft, da Fenchon nicht sulfonierbar ist, u. viel schwerer (CZERNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2287; C. **1900**. II. 859) als α-Methylcampher (MINGUIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 751; C. **1903**. I. 971) zu bromieren ist. Die dann später von SEMMLER (Chem.-Ztg. **29**. 1313; C. **1906**. I. 358) aufgestellte Formel II. erklärt zwar die Schwierigkeit der Bromierung des Fenchons, läßt aber nicht erkennen, warum keine β-Sulfosäure entsteht, und bietet keine Erklärung für die B. von m-Cymol bei der Dest. mit P_2O_5. Demgegenüber scheint Formel III. ein besseres Bild von den Eigenschaften des *Fenchons* zu geben.

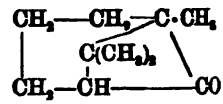
I.



II.



III.



Nun hat schon MINGUIN zwei Monobrom-α-methylcampher durch Einw. von Brom auf α-Methylcampher und durch Anlagerung von HBr an Methylencampher erhalten; da nun der ω-Brom-β-methylcampher durch Brom in den ω,α'-Dibrom-α-methylcampher übergeführt wird, der auch durch Addition von Brom an Methylencampher erhalten wird, der α'-Brom-α-methylcampher aber durch Brom nicht angegriffen wird, so können die beiden Körper nicht stereoisomer sein.

Experimentelles. Ein Vers., *α-Methylcampher* aus Natriumcampher und CH_3J darzustellen u. nach der Fraktionierung direkt zu bromieren, führt zu einem weder durch Krystallisation, noch durch partielle Hydrolyse zu zerlegendes Gemisch α'-Brom-α-methylcampher u. α,α'-Dibromcampher, welche sehr wahrscheinlich isomorph sind. Es wurde daher auf die Hydrolyse des α-Methylcampher-α'-carbonsäuremethylesters zurückgegriffen, bei welcher man zweckmäßig 110 g Ester mit 400 ccm 95%ig. A. und 60 g KOH in 50 ccm 12 Stdn. im Autoklaven auf 160 bis 170° erhitzt; man gießt das Prod. in W., äthert aus u. fraktioniert; Blättchen aus verd. A., F. 38—39°, Kp. 220—221°, $[\alpha]_D^{20}$ = +30° (c = 5 in A.). — *α'-Brom-α-methylcampher*, $C_{11}H_{17}OBr$, erhält man am besten bei langsamem Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem auf dem Wasserbade erwärmten Methylcampher, salmiakähnliche Krystalle aus A., F. 62,5°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 184,4° (c = 5 in 99,5%ig. A.); die Drehung bleibt bei Zusatz von Natriumalkoholat unverändert (vgl. hierzu LOWRY, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1033; C. **1906**. II. 784). — *ω-Brom-α-methylcampher*, $C_{11}H_{17}OBr$, aus Methylencampher (aus 30 g α'-Brom-α-methylcampher in 140 ccm A. bei 16-std. Kochen mit 30 g KOH in 30 ccm W., Kp. 216—219°) bei 6-wöchentlichem Stehen der Lsg. in 3 Tln. einer k. gesättigten Lsg. von HBr

Digitized by Google

in Eg.; man gießt das Prod. in W. und trocknet auf Ton; farblose Prismen aus A., F. 65—66°, $[\alpha]_D^{20} = +155{,}4°$ (c = 5 in 99,5%ig. A.). Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Permanganat, durch das letzteres etwas schneller unter Abspaltung von HBr oxydiert wird, während ersteres durch HNO_3 (D. 1,42) in Ggw. von $AgNO_3$ schnell unter B. von AgBr zers. wird. Ferner wird aber ω-Brom-α-methylcampher beim Erwärmen mit 1 Mol. Brom leicht in *ω,α'-Dibrom-α-methylcampher* verwandelt; $C_{11}H_{16}OBr_2$ bildet farblose Nadeln aus A., F. 108°, wl. in k. A., PAe., ll. in Bzl., $[\alpha]_D^{20} = +117{,}5°$ (0,715 g in 15 ccm der Lsg. in Bzl.).

Zur Sulfonierung nach REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 120; C. **98**. I. 619) mischt man 2 Tle. H_2SO_4 mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und fügt zum Gemisch 3 Tle. α-Methylcampher; die sich abscheidende *α-Methylcampher-β-sulfosäure* bildet Prismen aus Essigester, F. 114—116° (Zers.), zerfließlich, ll. in h. Eg., Essigester, $[\alpha]_D^{20} = +18{,}7°$ (0,7608 g in 15 ccm der wss. Lsg.). Das Ba-Salz gewinnt man aus der sauren Mutterlauge durch mehrstündiges Wegkochen der Essigsäure nach dem Verdünnen, Neutralisieren mit $BaCO_3$ und Einengen des Filtrates; $Ba(C_{11}H_{17}O_4S)_2 + 6H_2O$ bildet sechsseitige Tafeln aus W., die bei 66° im Krystallw. schm.; verliert das Krystallw. über H_2SO_4. Beim Verreiben von PCl_5 mit einem kleinen Überschuß des amorphen K-Salzes und Aufgießen der M. nach 2—3 Stdn. auf viel Eis erhält man *α-Methylcampher-β-sulfochlorid*, $C_{11}H_{17}O_3ClS = C_{11}H_{17}O \cdot SO_2Cl$, Nadeln aus PAe., F. 33°, ll. in den meisten organischen Fll., $[\alpha]_D^{20} = +29{,}5°$ (p = 5 in Bzl.). — Konz. wss. NH_3 erzeugt *α-Methylcampher-β-sulfoamid*, $C_{11}H_{19}O_3NS = C_{11}H_{17}O \cdot SO_2 \cdot NH_2$, Nadeln aus W., F. 150°, $[\alpha]_D^{20} = -6{,}3°$ (0,376 g in 15 ccm der Lsg. in Chlf.); ist noch bei 200° beständig. — Aus der Lsg. des Amids in warmer konz. HCl scheidet sich *α-Methylcampher-β-sulfanhydroamid*, $C_{11}H_{17}O_2NS$, ab, Krystallpulver aus A., F. 167,5°, unl. in k. W., k. A., wl. in h. A. — Durch 12-stünd. Kochen des analog dem Chlorid erhaltenen Sulfobromids in trocknem Xylol entsteht unter Abspaltung von SO_2 *β-Brom-α-methylcampher*, $C_{11}H_{17}OBr$, Nadeln aus verdünntem Alkohol, F. 55°, sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, $[\alpha]_D^{25} = +18{,}8°$ (0,2586 g in 15 ccm der alkoh. Lsg.). — *α-Methylcampheroxim*, $C_{11}H_{19}ON = C_{11}H_{18} : NOH$, erhält man, wenn man die Mischung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 g k. W., 11 g α-Methylcampher in 150 ccm A. und 12 g feinem K_2CO_3 1 Tag stehen läßt, zum Sieden erhitzt, wieder bei gewöhnlicher Temp. mehrere Tage stehen läßt, mit W. verd. und das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf destilliert, wobei man den zähen, langsam erstarrenden Anteil gesondert sammelt; Nadeln aus verd. A., F. 55°, ll. in organischen Fll., $[\alpha]_D^{20} = +30{,}3°$ (c = 5 in A.); unl. in wss. Alkali; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 scheint *Methylcampholensäurenitril*, Öl, Kp. 226—228°, zu entstehen. Chlorhydrat, $C_{11}H_{19}ON \cdot HCl$, Nadeln aus der äth. Lsg. des Oxims beim Einleiten von HCl, F. 138° (Zers.), wird durch W. zers. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 151—52. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1285—99. Juli. Chem. Departm., City and Guilds of London Inst., Central Techn. College.) FRANZ.

J. Bishop Tingle und **Ernest E. Gorsline**, *Untersuchung der Claisenschen Kondensation.* II. *Eine Mitteilung zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion.* In der ersten Abhandlung (Amer. Chem. Journ. **37**. 483; C. **1907**. II. 30) haben Vff. den Nachweis erbracht, daß Äther, Pyridin und Chinolin bei der CLAISENschen Kondensation von Ketonen und Estern als katalytische Agenzien wirken. In der vorliegenden Abhandlung werden eine große Anzahl von Verss. beschrieben, durch welche der Einfluß ermittelt werden sollte, den Veränderungen der Temp. und des Lösungsmittels auf die Rk. ausüben, und wie das Resultat beeinflußt wird, wenn Na, $NaNH_2$, Ca, alkoholfreies $NaOC_2H_5$ und eine absol., alkoh. Lsg. von

Digitized by Google

$NaOC_2H_5$ als kondensierende Agenzien verwendet werden. Metallisches Ca ist bisher für diesen Zweck noch nicht benutzt worden.

A. Verss., bei denen *Campher* mit den Äthylestern der Oxal-, Benzoe- und Zimtsäure kondensiert und auch in jedem Falle Temp. und Lösungsmittel variiert wurden, ergaben, daß mit Campher als Keton, metallisches Calcium und Natriumamid als kondensierende Agenzien praktisch wertlos sind, wenn nicht A. hinzugefügt wird. Auch dann muß die Rk. bei relativ hoher Temp. verlaufen, doch ist die Ausbeute an Kondensationsprodd. unter solchen Bedingungen ziemlich gut. Zu vollkommen abweichenden Resultaten ist CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 695; C. **1905**. I. 801) bei der Kondensation von Aceton u. Acetophenon mit Essigester u. von Aceton mit Benzoesäureäthylester unter Verwendung von $NaNH_2$ als Kondensationsmittel gelangt. Dies zeigt den starken Einfluß, den sowohl die Art des Ketons oder Aldehyds, als auch die des Esters auf die Rk. ausübt. Aus dem „Lösungsmittelprodukt" (so bezeichnen Vff. den Rückstand, der hinterbleibt, wenn man das Reaktionsprod. in Eiswasser gießt, nach gutem Schütteln die leichtere Schicht entfernt, über $CaCl_2$ trocknet u. das Lösungsmittel verdampft) kann man bei der Kondensation von Campher mit Oxalester bei Ggw. von Na beträchtliche Mengen von Campheroxalsäure extrahieren. Das Gleiche ist bei Ggw. von $NaNH_2$ der Fall, und ebenso ist es bei der Kondensation von Campher mit Zimtsäureester bei Ggw. der genannten Kondensationsmittel. Im Gegensatz dazu findet sich bei Verwendung von Ca im „Lösungsmittelprodukt" auch nicht eine Spur des Kondensationsprod., das ausschließlich im „Ansäuerungsprodukt" (dem nach dem Ansäuern der wässerigen Schicht gewonnenen Ätherextrakt) enthalten ist. Der Unterschied wird durch die verschiedene Löslichkeit der während der Rk. gebildeten Na- und Ca-Verbb. bedingt.

B. Einfluß von Natriumäthylat auf die Kondensation. Durch Zusatz einer Spur A. oder einer Lsg. von $NaOC_2H_5$ in absol. A. zu dem Gemisch aus Keton, Ester, Na und Lösungsmittel setzt die Rk. sofort sehr schnell ein, doch wird die Ausbeute an Diketon immer stark herabgesetzt.

C. Einfluß verschiedener Lösungsmittel und Temperaturen. Die Ergebnisse weiterer Verss. bestätigen die früheren Befunde (l. c.), nach denen das Endresultat praktisch nicht beeinflußt wird, wenn PAe. (Kp. 36°), Lg. (Kp. 50—55°), Hexan (Kp. 90°), Bzl., Toluol oder Xylol als Lösungsmittel benutzt wird. Die Kondensation verläuft in der Regel in diesen Medien langsamer, als in äth. Lsg. Bei einigen Estern oder Ketonen ist jedoch die Tendenz zu reagieren so groß, daß Variationen des Lösungsmittels keinen merkbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Ausbeute an Diketon auszuüben vermögen. Der Einfluß der Faktoren Temp. und Zeit ist unter sonst gleichen Bedingungen im allgemeinen umgekehrt proportional zueinander.

D. Einfluß der Konstitution des Esters auf die Kondensation. Von Estern der aliphatischen Reihe wurden untersucht: Ester der Ameisen-, Essig-, Butter-, Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, von Estern der aromatischen Reihe solche der Benzoe-, Nitrobenzoe-, Zimt- und Phthalsäure. Um Kondensationsprodd. der genannten Ester mit Campher zu erhalten, ist es im allgemeinen notwendig, die nach dem Eingießen des Kondensationsprod. in Eiswasser erhaltene wss. Lsg. anzusäuern und mit Ä. zu extrahieren. In einigen Fällen scheidet sich das Prod. beim Ansäuern aus. Das Ätherextrakt bildet in jedem Falle ein dickes, rotbraunes Öl, aus dem nur mit großer Schwierigkeit reine Prodd. isoliert werden können, doch ergibt sich aus den Unterss. mit Sicherheit, daß die Prodd. der Campheroxalsäure, die zuerst von TINGLE (Inaug.-Diss. München 1889) bei der Verseifung des Kondensationsprod aus Campher und Oxalsäureester erhalten worden ist, und dem von CLAISEN (LIEBIGS Ann **281**. 328) aus dem Ameisensäureester-Campherkonden-

Digitized by Google

sationsprod. isolierten Oxymethylencampher entsprechen. Betreffs des Einflusses, den die Konstitution des Esters auf die Rk. ausübt, lassen sich aus den Versuchsergebnissen keine verallgemeinernden Schlüsse ziehen, doch scheint das Vorhandensein zweier benachbarter Carboxäthylgruppen die Rk. zu erleichtern, und der Mechanismus der Rkk., die zur B. von Diketonen führen, bei den aliphatischen und den aromatischen Estern verschieden zu sein.

E. Auf den katalytischen Einfluß des Äthers und der tertiären Basen und die Analogie zwischen der CLAISENschen und GRIGNARDschen Rk. ist schon in der früheren Abhandlung hingewiesen worden. Ein ähnlicher katalytischer Einfluß des Äthers ist auch von MENSCHUTKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 41) bei der Addition von C_2H_5J an Trimethylamin und von FREER (Amer. Chem. Journ. 38. 367; C. 1907. II. 1603) bei der Einw. von Na auf Aceton beobachtet worden.

F. Die Einw. von Äther und tertiären Basen bei der Acetessigestersynthese. Acetessigester entsteht bekanntlich durch Kondensation von 2 Mol. Essigester durch ein Atom Na unter Verwendung von überschüssigem Ester als Lösungsmittel. Nach HIGLEY (Amer. Chem. Journ. 37. 293; C. 1907. I. 1532) soll keine Spur Acetessigester entstehen, wenn ein anderes Lösungsmittel zugegen ist. (BOUVEAULT und LOCQUIN (Bull. Soc. Chim. Paris 36. 629; C. 1905. II. 213) haben gezeigt, daß bei Einw. von Na auf Essigester in Bzl. oder Ä. nach Behandlung des Reaktionsprod. mit W. die Verb. $CH_3COCHOHCH_3$ u. entsprechende Verbb. aus den höheren aliphatischen Estern erhalten werden. Verss. der Vff. über die Acetessigesterkondensation bei Ggw. kleiner Mengen Ä., PAe. (Kp. 36°) und Pyridin zeigen, daß Äther und tertiäre Basen auch einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Rk.:

$$2CH_3COOC_2H_5 + 4Na = CH_3C(ONa):C(ONa)CH_3 + 2NaOC_2H_5$$

ausüben. In allen Fällen wurde, entgegen den Angaben HIGLEYS auch Acetessigester in geringer Menge erhalten, wenn das Reaktionsprod. in der von GATTERMANN (Prac. Meth. Org. Chem. 2. amerik. Ausgabe S. 155) angegebenen Weise gereinigt wurde. Es verlaufen demnach immer beide Rkk. nebeneinander.

G. Der Mechanismus der Rk. Nach CLAISEN (LIEBIGS Ann. 281. 328) entsteht bei der Kondensation von Campher mit Ameisensäureester mittels Na-Draht zuerst Natriumcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \|\\ CONa\end{matrix}$, der mit dem Ester die Orthoverb. $HC(ONa)(OC_{10}H_{15})(OC_2H_5)$ bildet, u. dieses hypothetische Zwischenprod. reagiert mit Campher nach der Gleichung:

$$HC(ONa)(OC_{10}H_{15})(OC_2H_5) + H_2C\begin{matrix}-C_8H_{14}\\ \diagdown\\ CO\end{matrix} =$$

$$NaOCH:C\begin{matrix}-C_8H_{14}\\ \diagdown\\ CO\end{matrix} + C_{10}H_{16}O + C_2H_5OH.$$

Bei der Acetessigestersynthese soll $NaOC_2H_5$ das aktive kondensierende Agens und eine Spur Alkohol zur Einleitung der Rk. erforderlich sein. Auch die von NEF (HIGLEY, l. c.) und HIGLEY (l. c.) gegebenen Erklärungen der Acetessigestersynthese setzen das Vorhandensein von $NaOC_2H_5$ voraus. Wenn die CLAISENsche Hypothese richtig wäre, müßte $NaOC_2H_5$ einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Rk. ausüben. Bei einer Reihe von Verss. mit Campher und den Estern verschiedener SS. in PAe. (Kp. 36°) als Lösungsmittel wurde tatsächlich die Rk. durch etwas alkoh. $NaOC_2H_5$ merkbar beschleunigt, noch stärker wirkt absol. A., während alkoholfreies $NaOC_2H_5$ die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade beeinflußt. Am bemerkenswertesten ist aber die durch diese Verss.

Digitized by Google

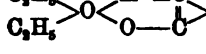
festgestellte Tatsache, daß die Ausbeute an Diketon durch den Zusatz von A. oder alkoh. $NaOC_2H_5$ zu den reagierenden Substanzen wesentlich herabgesetzt wird. Bei der Kondensation von Phthalsäureäthylester u. Campher wird die Ausbeute an Diketon durch 2 Tropfen alkoh. $NaOC_2H_5$ oder etwas A. auf die Hälfte reduziert, und eine entsprechende Reduktion der Ausbeute konnte in jedem Falle bei Anwendung der genannten Agenzien beobachtet werden. Diese Tatsache wäre nicht erklärlich, wenn die Rk. entsprechend der CLAISENschen Hypothese auf der Ggw. einer Spur A. beruhen würde.

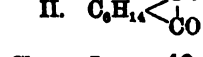
Verss. über den Einfluß, den die Menge des vorhandenen Natriums auf die Rk. ausübt, ergaben, daß bei der Kondensation von Estern der aliphatischen Reihe mit Campher die Ausbeute an Diketon nicht erhöht wird, wenn mehr als 1 Atom Na verwendet wird. Weder die Rk. zwischen Na u. dem Ester, noch die Rk. zwischen Na u. Campher wird durch das katalytische Agens beschleunigt. Natriumcampher ist ein sehr schwaches Kondensationsmittel. Bei Anwendung desselben werden nur Spuren der Säure im Kondensationsprod. gefunden.

Bei der Kondensation von Benzoesäureäthylester mit Campher ist die zur B. von $C_6H_5C(ONa):C(ONa)C_6H_5$ führende Rk. die vorwiegende. Die beste Ausbeute an Diketon erhält man, wenn man 2 Atome Na auf den Ester einwirken läßt und dann Natriumcampher zusetzt. Wenn man Campher mit den Reaktionsprodd. des Esters mit 2 Atomen Na vermischt, so ist die Ausbeute an Diketon geringer, als wenn man den Ester, Campher und 2 Atome Na zusammen reagieren läßt. Die Resultate zeigen, daß der Mechanismus der Rk. bei den aliphatischen und den aromatischen Estern nicht der gleiche ist, doch beeinflußt die relative Stärke der kondensierenden Agenzien sowie die Ggw. von $NaOC_2H_5$ und von A. die Kondensation sowohl bei den aliphatischen, als auch bei den aromatischen Estern.

Während die experimentell ermittelten Daten mit der CLAISENschen Theorie nicht vereinbar sind, werden sie durch die MICHAELsche Hypothese (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3731; **38**. 1934; C. **1905**. I. 1701) in befriedigender Weise erklärt. Der Hauptunterschied zwischen der CLAISENschen und MICHAELschen Hypothese besteht darin, daß nach MICHAEL nicht zuerst $NaOC_2H_5$, sondern durch Einw. von Na auf 1 Mol. Essigester unter Entw. von H, zunächst eine Verb. $CH_2NaCOOC_2H_5$, bezw. $CH_2:C(ONa)OC_2H_5$ entsteht, die sich mit einem zweiten Mol. des Esters zu der Orthoverb. $CH_3C(ONa)(OC_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$ vereinigt. Diese Orthoverb. ist nicht, wie bei CLAISEN eine O-Verb., sondern eine C-Verb. Aus der Orthoverb. entsteht dann durch Austritt von C_2H_5OH Natracetessigester. Nicht erklärt wird durch die MICHAELsche Hypothese der starke katalytische Einfluß, den Äther und tertiäre Basen ausüben. Dies kann, wie bei der GRIGNARDschen Rk. durch die Annahme der B. einer Oxoniumverb. geschehen, die z. B. beim Campher die Formel I. besitzen würde. Es ist zu erwarten, daß solche Oxoniumderivate mit Na leichter reagieren werden, als Verbb. von gewöhnlicher Ketonstruktur.

Betreffs der experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Aus den bei der Einw. von 1 Atom Na auf ein Gemisch von 1,5 Mol. Campher u. 1 Mol. Benzoesäureäthylester in Hexan entstehenden Reaktionsprodd. wurde in geringer Menge die *Verb.* II. isoliert. Gelbe Nadeln (aus wss. Aceton), F. 91,5°.

I. 

II. 

Gibt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung. (Amer. Chem. Journ. **40**. 46—88. Juli 1908. [Juli 1907.] Toronto. Kanada. Mc MASTER Univ.) ALEXANDER.

Jean Bielecki und Alexandre Koleniew, *Untersuchungen über den Einfluß*

Digitized by Google

der Methylgruppen auf die Färbeeigenschaften der basischen Triphenylmethanfarbstoffe. Die Methylgruppe beeinflußt die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen in o- und p-Stellung, nicht in m-Stellung zum Methankohlenstoff; sie verhält sich in dieser Beziehung wie ein negativer Substituent. In o-Stellung erhöht sie die Alkaliechtheit analog der Wrkg. von SO_3H, Cl, Br, NO_2, OH, CO_2H. Diese Wrkg. ist vielleicht auf eine stereochemische Erschwerung oder Verhinderung der Umlagerung des chinoiden Typs in die Carbinolform unter dem Einfluß von Alkalien zurückzuführen. — Die Leukobasen wurden durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrat mit einer Reihe von Methylderivaten des Dimethylanilins in verd. HCl einerseits und konz. H_2SO_4 andererseits dargestellt.

Experimenteller Teil. Darstellung methylierter Amine mittels Dimethylsulfat: *Dimethyl-m-toluidin*, $C_9H_{13}N$, entsteht in 50% Ausbeute durch 3-stdg. Erhitzen von m-Toluidin mit $1^1/_4$ Mol. Dimethylsulfat auf 150°; bei Anwendung eines Überschusses von Dimethylsulfat wird die Ausbeute sehr gering. Gelbliches Öl, Kp. 206—207°. — *Dimethyl-p-toluidin*, durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g p-Toluidin und 12,6 g Dimethylsulfat in 40 ccm Bzl. am Rückfluß (55% Ausbeute). Farbloses Öl, Kp. 201—203°. — *Dimethyl-1,2,4-xylidin*, $C_{10}H_{15}N = C_6H_3[N(CH_3)_2]^1(CH_3)_2^{1,2}$, durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g 1,2,4-Xylidin in 40 ccm Toluol mit 14 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (45% Ausbeute). Gelbliches Öl, Kp. 225 bis 227°. — *Dimethyl-1,3,4-xylidin*, $C_6H_3[N(CH_3)_2]^1(CH_3)_2^{1,3}$, durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g 1,3,4-Xylidin mit 43 g Dimethylsulfat auf 200° (66% Ausbeute). Fast farbloses Öl, Kp. 203—205°. — *Dimethyl-1,4,5-xylidin*, $C_{10}H_{15}N = C_6H_2[N(CH_3)_2]^5(CH_3)_2^{1,4}$, entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von 40 g 1,4,5-Xylidin mit 54 g Dimethylsulfat auf 145°; Kp. 205°. Bei 9-stdg. Erhitzen von 40 g 1,4,5-Xylidin mit 130 g Dimethylsulfat auf 150—180° u. Erhitzen des mit Ä. in Lsg. gegangenen Prod. bis ca. 191° erhält man unter SO_2-Entw. eine *Verb.* $(C_{10}H_7O_2NS)_n$; weiße Nadeln (aus W.), zers. sich von 278° ab; ll. in h., wl. in k. W. — Zur Darst. von Tetramethyldiaminobenzhydrol kocht man 50 g MICHLERs Keton mit 3 l 96%ig. A. und 350 g 3%ig. Na-Amalgam 3—4 Stdn. am Rückflußkühler, filtriert und gießt in W.

Leukobasen u. Farbstoffe. Durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g Tetramethyldiaminobenzhydrol mit 5 g o-Toluidin in 9 g HCl (D. 1,175) und 28 g Wasser auf dem Wasserbad entsteht *4¹,4²-Didimethylamino-4³-amino-5³-methyltriphenylmethan*, $C_{24}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2(NH_2)^4(CH_3)^5$; Krystalle (aus CH_3OH), F. 184°. Leicht oxydabel, färbt sich an der Luft violett. Diazotierbar. Durch Oxydation mit Chloranil entsteht ein auf tannierte Baumwolle violettblau ziehender Farbstoff. Mit $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erhält man Toluchinon (Konstitutionsbeweis). — *4¹,4²-Didimethylamino-3³-amino-4³-methyltriphenylmethan*, $C_{24}H_{29}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(NH_2)^3(CH_3)^4$, durch 2-stdg. Erhitzen von 5 g Tetramethyldiaminobenzhydrol u. 3 g o-Toluidin mit 50 g konz. H_2SO_4 auf 50—60°; Krystalle (aus CH_3OH) F. 146°. Diazotierbar. Durch Oxydation mit Chloranil entsteht ein rein grüner Farbstoff. — *4¹,4²,4³-Tridimethylamino-5³-methyltriphenylmethan*, $C_{26}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4[CH \cdot CH_3[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^5$, durch 6-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol in 18 g HCl (1,175) u. 55 g W. mit 10 g Dimethyl-o-toluidin; krystallinisches, schwach gelbliches Pulver (aus Ä.), F. 144°. Gibt mit Chloranil in A. einen lebhaft violettblauen Farbstoff. — *4¹,4²,5³-Tridimethylamino-4³-methyltriphenylmethan*, $C_{26}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^4$, entsteht durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol mit 5,5 g Dimethyl-o-toluidin in 100 g konz. H_2SO_4 auf 50°; feinkrystallinisches Pulver (aus CH_3OH), F. 113°. Durch Oxydation erhält man einen gelblichgrünen Farbstoff. — *4¹,4²,4³-Tridimethylamino-6³-methyltriphenylmethan*, $C_{26}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^6$, durch $10^1/_2$-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol mit 11 g Dimethyl-m-toluidin in 18 g HCl (1,175) u. 55 g W. auf dem Wasserbad; ferner entsteht es durch mehrstdg. Erhitzen von 10 g Hydrol und 6 g Dimethyl-m-toluidin in 100 g

Digitized by Google

100%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Kleine Prismen (aus CH_3OH), F. 118°. Das Oxydationsprod. färbt violettblau. — *4¹,4³,2³-Tridimethylamino-5³-methyltriphenylmethan*, $C_{26}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^5$, durch 18-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrat mit 11 g Dimethyl-p-toluidin in 18 g·HCl (1,175) und 55 g H_2O auf dem Wasserbad; schwach gelbliche Flocken (aus CH_3OH), F. 107°. Durch Oxydation entsteht ein violettblauer Farbstoff. — *4¹,4³,3³-Tridimethylamino-6³-methyltriphenylmethan*, $C_{26}H_{33}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^6$, durch 2-stdg. Erhitzen von 10 g Tetramethyldiaminobenzhydrol mit 7 g Dimethyl-p-toluidin in 100 g Monohydrat auf 50°; weiße Prismen (aus Ä.), F. 113°. Gibt mit Chloranil einen blaugrünen Farbstoff.

4¹,4³,2³-Tridimethylamino-3³,5³-dimethyltriphenylmethan, $C_{27}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^3(CH_3)_2^{5,6}$, entsteht durch 20-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrol und 6 g 1,3,4-Dimethylxylidin mit 9 g HCl (1,175) und 25 g H_2O auf dem Wasserbade; gelbliche Flocken (aus CH_3OH), F. 115°. Das Oxydationsprod. färbt blau. — *4¹,4³,3³-Tridimethylamino-4³,6³-dimethyltriphenylmethan*, $C_{27}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^3(CH_3)_2^{4,6}$, aus 10 g Hydrol und 6 g 1,3,4-Dimethylxylidin durch 1-stdg. Erhitzen mit 100%ig. H_2SO_4 auf 50°; Prismen (aus Ä.), F. 135°. Durch Oxydation entsteht ein grünblauer Farbstoff. — *4¹,4³,4³-Tridimethylamino-2³,5³-dimethyltriphenylmethan*, $C_{27}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^4(CH_3)^{2,5}$, durch 3-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrol und 10 g 1,4,5-Dimethylxylidin mit 18 g HCl (1,175) und 50 g H_2O auf dem Wasserbade, ferner durch 4-stdg. Erhitzen von 9,4 g Hydrol und 4,8 g 1,4,5-Dimethylxylidin in 100 g 100%ig. H_2SO_4 auf 50°. Lange, feine Nadeln (aus CH_3OH), F. 150°. ll. in Ä., Bzl., Toluol, Aceton, wl. in CH_3OH, fast unl. in PAe. Gibt mit Chloranil einen violettstichig blauen Farbstoff. — *4¹,4³,2³-Tridimethylamino-4³,5³-dimethyltriphenylmethan*, $C_{27}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)]^3(CH_3)_2^{4,5}$, aus 5 g Hydrol und 4,8 g 1,2,4-Dimethylxylidin in 9 g HCl (1,175) und 25 g W. durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade; Krystalle (aus Ä.), F. 164°. Durch Chloranil oder PbO_2 nicht oxydierbar. — *4¹,4³,3³-Tridimethylamino-5³,6³-dimethyltriphenylmethan*, $C_{27}H_{35}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_2[N(CH_3)_2]^4(CH_3)_2^{5,6}$, durch 7-stdg. Erhitzen von 5 g Hydrol mit 3 g 1,2,4-Dimethylxylidin in 50 g 100%ig. H_2SO_4 auf 50°; glänzende, feine Blättchen (aus CH_3OH), F. 185°. Durch Oxydation entsteht ein dunkelblauer Farbstoff. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 296—318. April. Freiburg i. d. Schweiz. II. Chem. Inst. d. Univ. u. Warschau. Chem. Lab. d. Mus. f. Ind. u. Landw.) HÖHN.

Annie Homer und **John Edward Purvis**, *Untersuchung der Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen, die aus den Produkten der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin isoliert wurden* (vgl. HOMER, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1103; C. **1907**. II. 600). Das Absorptionsspektrum von $C_{14}H_{16}$ enthält wie das des Naphthalins (HARTLEY, Journ. Chem. Soc. London **39**. 153) vier Streifen, die etwas nach dem roten Ende des Spektrums verschoben sind, so daß es eine Bestätigung der früheren Auffassung von $C_{14}H_{16}$ als einem alkylierten Naphthalin, wahrscheinlich *1,4,5,8-Tetramethylnaphthalin*, bildet. $C_{20}H_{14}$ u. $C_{40}H_{28}$ haben ähnliche Spektren und daher ähnliche Konstitution; und da $C_{20}H_{14}$ *β,β-Dinaphthyl* ist, so ist $C_{40}H_{28}$ wahrscheinlich *Tetranaphthyl*. Schließlich ergab der Vergleich von $C_{26}H_{22}$ mit *Dinaphthanthracen* u. *Picen*, daß der KW-stoff entgegen der früheren Ansicht nicht mit Dinaphthanthracen verwandt ist, sondern ein *alkyliertes Picen* ist. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 147. 16/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1319—28. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

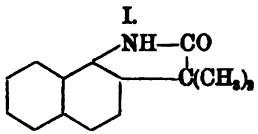
Gabriel Bertrand und **G. Weisweiller**, *Über die Konstitution des Viciosins. I.* (Vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 832; C. **1907**. I. 282.)

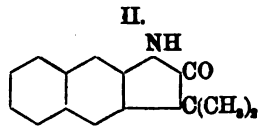
Digitized by Google

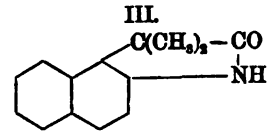
Vicianin löst sich in kons. H_2SO_4 mit carminroter Farbe, spaltet sich unter dem Einfluß des in der Vicia angustifolia enthaltenen Enzyms in gleiche Mol. HCN u. Benzaldehyd und liefert bei der Einw. von rauchender HCl l-Phenylglykolsäure. Vicianin ist also wie das Amygdalin ein Derivat des l-Phenylglykolsäurenitrils, unterscheidet sich aber von dem letztgenannten Glucosid, wie Vff. später zeigen werden, durch die Natur des in seinem Mol. enthaltenen Zuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 252—54. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

D. Lieber, *Über Indolinone.* Aus dem α- und β-Naphthylhydraziden der Isobuttersäure entstehen beim Erhitzen mit Kalk die entsprechenden Indolinone unter NH_3-Abspaltung wie bei den Phenylhydraziden dieser S. Wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit u. Unbeständigkeit gegen HCl sind die 2 Indolinone nicht in der dem abgespaltenen NH_3 entsprechenden Menge zu erhalten. — Die als Ausgangsprodd. dienenden Hydrazide wurden aus frisch dargestellten α- und β-Naphthylhydrazin und Isobuttersäureanhydrid in Bzl. dargestellt.

Pr-3,3-Dimethyl-α-naphthindolinon, $C_{14}H_{15}ON$ = I., entsteht durch Erhitzen von 5 g Isobutyryl-α-naphthylhydrazid mit 20 g CaO im H-Strom im 230° h. Paraffinbad; weiße Kryställchen (aus h. A. oder A.-W.), F. 201°; unl. in W., l. in Eg. u. Bzl. Die Lsgg. fluorescieren rotblau. — *Lactamäther*, $C_{15}H_{15}ON$, durch ca. 15-stdg. Erhitzen von 1 g Indolinon mit 0,5 g Na in 10 ccm CH_3OH und 3 ccm CH_3J auf 120—130°; Krystalle (aus Ä.), F. 78,5°. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{15}O_2N$, aus dem Indolinon mit h. Essigsäureanhydrid; Krystalle (aus h. A.), F. 106,5°. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz des Indolinons war nicht rein zu erhalten. — Analog I. erhält man aus Isobutyryl-β-naphthylhydrazid mit Kalk das *Pr-3,3-Dimethyl-β-naphthindolinon*, $C_{14}H_{15}ON$ = II. oder III.; weiße Krystalle (aus h. A. oder A.-W.), F. 145,5°; l. in

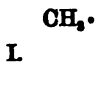


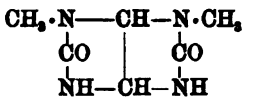


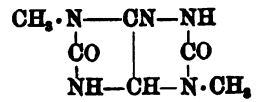


Eg. — *Lactamäther*, $C_{15}H_{15}ON$, mit CH_3J und Na-Methylat dargestellt; Krystalle (aus Ä.), F. 155,5°. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{15}O_2N$, weiße Krystalle (aus h. A.), F. 139,5°. (Monatshefte f. Chemie **29**. 421—29. 27/6. [2/4.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Emil Weitzner, *Über Dimethylglykolurile und β-Methylhydantoin.* Zur bequemen Darst. des schwer zugänglichen *β-Methylhydantoins* (I.) versucht Vf., aus Glyoxal und Methylharnstoff *Dimethylglykoluril* darzustellen und zu spalten. Bei der Darstellung entstehen die beiden möglichen isomeren *Dimethylglykolurile* (II. u. III.). Beide liefern aber bei der Spaltung schwer trennbare Gemische von α- und







β-Methylhydantoin. Es wurde dann β-Methylhydantoin aus Methylhydantoinsäure erhalten.

Kocht man 20 g Methylacetylharnstoff in 100 ccm W. mit 2 ccm 35%ig. Salzsäure und 18 ccm Glyoxallsg., so erhält man ein Gemisch der beiden *Dimethylglykolurile* (II. u. III.), die sich durch Umkrystallisieren aus W. trennen lassen. Das zuerst auskrystallisierende Isomere schm. bei 285—287°, das aus der Mutterlauge erhaltene bei 230—232°. Beide bilden farblose, an der Luft verwitternde Nadeln.

Digitized by Google

Erhitzt man salzsaures Sarkosin mit A. unter Einleiten von HCl, so erhält man salzsauren Sarkosinäthylester. Derselbe wird mit Kaliumcyanat in *Methylhydantoinsäureester* übergeführt und dieser gleich in Lsg. mit Salzsäure gespalten. Es entsteht *β-Methylhydantoin* (I.). Letzteres entsteht noch einfacher direkt aus Sarkosinchlorhydrat durch gleiche Behandlung mit Kaliumcyanat und Salzsäure. (LIEBIGs Ann. **362**. 125—31. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)
POSNER.

Emil Fromm, *Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.* 3. Mitteilung. (2. Mitteilung: FROMM, VETTER, LIEBIGs Ann. **356**. 177; C. **1907**. II. 1796.) Bei Verss. mit BAUMHAUER u. WELLER konnte der Vf. feststellen, daß bei der *Spaltung der Thiurete* (I.) *durch aromatische Amine* nicht nur (FROMM, VETTER) ein, sondern gelegentlich zwei Prodd. entstehen. Dadurch werden die Schlüsse, die FROMM u. VETTER auf die Konstitution der Prodd. *aus Phenylhydrazin und Thiuret* gezogen haben, einigermaßen in Frage gestellt. — Es wird bei diesen Rkk. nicht nur der dem Aryl entferntere S durch einen aromatischen Aminrest ersetzt, sondern auch das dem Aryl benachbarte S-Atom mit einem Aminrest vertauscht. Zur Ermittlung der aus Thiureten u. Aminen entstehenden Verbb. eignet sich bisher ausschließlich das Verf. mit Benzylchlorid und NaOH oder Bleioxydnatron; Arylguanidoarylthioharnstoffe (II.) werden dabei am S benzyliert, Diarylguanidothioharnstoffe in Dicyandiamide gespalten. — Auch diese Arylguanidoarylthioharnstoffe lassen sich wie die früher beschriebenen mit Essigsäureanhydrid leicht acetylieren; die isomeren Diarylguanidothioharnstoffe (III.) aber nicht. Die acetylierten Arylguanidoarylthioharnstoffe werden, wie die früher beschriebenen, durch verd. NaOH in Anhydroverbb. übergeführt, welche dann durch kons. NaOH ebenfalls unter Abspaltung der Essigsäure verseift werden. Bei der Einwirkung von aromatischen Aminen und Phenylhydrazin auf solche Thiurete, die sich von sekundären Aminen ableiten, wird außer dem Schwefel noch das sekundäre Amin abgespalten (wie nach GEBHARDT in der Thioharnstoffreihe) und durch Anilin- oder Phenylhydrazinreste ersetzt. — Weiter hat der Vf. Angaben über das *Disulfid aus dem 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol* berichtigt und dessen Spaltung durch Alkalien verfolgt und endlich einige neue Dithiobiurete und deren Derivate beschrieben.

Einw. aromatischer Amine und Hydrazine auf p-Tolylthiuret; gemeinsam mit **Arnold Weller**. Kocht man p-Tolyldithiobiuret mit $FeCl_3$ u. verd. HCl, so entsteht das *HCl-Salz des p-Tolylthiurets*, $C_9H_{10}N_2S_2Cl$; hellgelbes, amorphes Pulver, F. 194°. Dieses gibt beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit 2 Mol.-Gew. Anilin nach Abscheidung von S (Entfernung durch Schütteln mit frischem, farblosen Schwefelammonium) *Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_4S$ (weißglänzende Blättchen, F. 182°. — $C_{15}H_{16}N_4S \cdot HCl$; feine, weiße Nadeln, F. 214°) u., besonders in konz. Lsg., in der alkoh. Mutterlauge *Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff*, dessen HCl-Salz, $C_{15}H_{16}N_4S \cdot HCl$, feine weiße Nadeln (aus verd. A.) mit 1 Mol. Krystallwasser (F. 108°) bildet; wird durch längeres Trocknen bei 80—90° wasserfrei und hat dann F. 158°. Die Entstehung der beiden Körper erklärt sich nach:

$$CH_3 \cdot C_6H_4N : \underbrace{C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S} + C_6H_5 \cdot NH_2 =$$
$$S + CH_3 \cdot C_6H_4N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \text{ und}$$

$$CH_3 \cdot C_6H_4N : \underbrace{C \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S} + C_6H_5 \cdot NH_2 =$$
$$S + CH_3 \cdot C_6H_4N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot SH.$$

Phenylguanido-p-tolylthioharnstoff gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid und

Digitized by Google

NaOH (besser Bleioxydnatron) in wenig A. *Phenylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $C_{22}H_{22}N_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4N : C(SC_7H_7) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, weiße Blättchen (aus A.), F. 176°; Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff gibt damit unter Abspaltung von H_2S (als Benzylmercaptan, Benzylsulfid u. -disulfid) *Phenyl-p-tolyldicyandiamid*, $C_{15}H_{14}N_4$ = $C_7H_7N : C(NHC_6H_5) \cdot NHCN$, feine, weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 186°. Läßt man statt Anilin auf p-Tolylthiuret p-Toluidin auf Phenylthiuret einwirken, so entsteht Phenyl-p-tolylguanidothioharnstoff; es wird also nur das dem Aryl des Thiurets benachbarte S-Atom durch einen Aminrest ersetzt. — Aus salzsaurem p-Tolylthiuret und 2 Mol. p-Toluidin in alkoh. Lsg. entsteht neben S *p-Tolylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_4S$ = $C_7H_7N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NHC_7H_7$; feine, weiße Nadeln (aus A.), zers. sich bei ca. 170—180°, gibt in A. mit überschüssigem Benzylchlorid und überschüss. NaOH *p-Tolylguanido-p-tolyl-ψ-thiobenzylharnstoff*, $C_{22}H_{24}N_4S$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 199°.

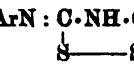
Phenylacetylguanido-p-tolylharnstoff, $C_{17}H_{18}ON_4S$, feine Nädelchen (aus verd. A.), F. 225°; gibt in alkoh. Lsg. mit Benzylchlorid und NaOH *Anhydrophenylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{17}H_{16}N_4S$; weiße Nadeln (aus A.), F. 185°. — *p-Tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{18}H_{20}ON_4S$; weiße Nadeln (aus verd. Eg.), F. 194°. — *Anhydro-p-tolylacetylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{18}H_{18}N_4S$; Nadeln (aus verd. A.), F. 206°.

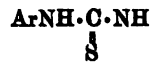
Einw. von Phenylhydrazin auf p-Tolylthiuret. Beim Kochen von salzsaurem p-Tolylthiuret mit 2 Mol. Phenylhydrazin in wenig A. entsteht unter Abscheidung von S *Aminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{15}H_{17}N_5S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(NC_6H_5 \cdot NH_2) \cdot NH \cdot C(:NH)SH$; feine, weiße Blättchen (aus A.), F. 168°; gibt mit Benzaldehyd beim Erhitzen in alkoh. Lsg. *Benzalaminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff*, $C_{22}H_{21}N_5S$, grünlichgelbes Pulver (aus verd. A.), zers. sich bei 110°. — Erhitzt man Aminophenylguanido-p-tolylthioharnstoff mit wenig A. und NaOH, so entsteht *1-Phenyl-3,5-(5,3)-p-toluidoaminotriasol*, $C_{15}H_{13}N_5$, feine, weiße Nädelchen (aus A.), F. 148°; wird weder beim Kochen mit SS. noch mit Alkalien verändert. — $C_{15}H_{15}N_5 \cdot HCl$; feine, weiße Nädelchen (aus verd. HCl), F. 172°. — *1-Phenyl-3-toluido-5-acetamidotriasol*, $C_{17}H_{17}ON_5$; Krystalle (aus verd. Eg.), F. 115°.

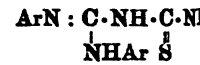
Einw. aromatischer Amine u. Hydrazine auf Phenylmethylthiuret und Phenyläthylthiuret; gemeinsam mit **H. Baumhauer**. Äthylanilin wirkt wie Methylanilin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1099; C. **95**. II. 107) erst bei 110° auf Persulfocyansäure unter B. von (S und) *Äthylphenyldithiobiuret*, $C_{10}H_{13}N_3S_2$; Krystalle (aus A.), F. 119,5°; gibt beim Erhitzen zum Sieden mit durch HCl angesäuertem W. und $FeCl_3$-Lsg. das *HCl-Salz des Äthylphenylthiurets*, $C_{10}H_{11}N_3S_2 \cdot HCl$, Krystalle (aus verd. A.), F. 230°. Das salzsaure *Methylphenylthiuret*, $(CH_3)(C_6H_5)N \cdot C(:N \cdot C(:NH)\text{—}S\text{—}$, gibt mit 2 Mol. Anilin in alkoh. Lösung beim Erhitzen Phenylguanidophenylthioharnstoff, $C_6H_5N : C(SH) \cdot NH \cdot C(:NH)NHC_6H_5$, S und Methylanilin; desgleichen gibt Äthylphenylthiuret mit Anilin S, Äthylanilin und Phenylguanidophenylthioharnstoff. — Methylanilin wirkt auf Methylphenylthiuret erst bei 120—125° unter Abspaltung von S und B. einer Verbindung $C_{16}H_{18}N_4S$, die mit Bleioxynatron PbS abspaltet und *Dimethyldiphenylguanidinosulfoharnstoff*, $(C_6H_5NCH_3)_2C \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, sein dürfte; Krystalle (aus wenig verd. A.), F. 90°. — Phenylhydrazin (2 Mol.) gibt mit Methylphenylthiuret in alkoh. Lsg. S, Methylanilin (auch H_2S u. NH_3) u. zwei Verbb., von denen die Verb. in der alkoh. Mutterlauge *1-Phenyl-3-amino-5-thiotriasol*, $C_{15}H_{14}N_4S$ (IV.), ist, wonach das Phenylhydrazin S und Methylanilin abgespalten hat. Das zweite Prod., aus dem Rückstand mit verd. A. krystallisiert, bildet schwach gelbe Nadeln vom F. 178° und hat die Zus.

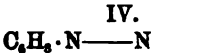
Digitized by Google

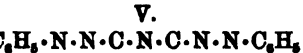
$C_{14}H_{18}N_6S_2$; mit großer Zurückhaltung darf man ihm die Formel eines *Dianildithiobiurets* (V.) geben, es läßt sich jedoch, ungleich den bekannten Dithiobiureten nicht mit Jod in alkoh. Lsg. oxydieren; in Betracht käme weiter Formel VI. eines *Dianilthiurets*. Der Körper gibt mit k. KOH S, H_2S u. *1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol*, $C_{14}H_{12}N_6S$ (VII.), gelbrote Krystalle (aus verd. A.), F. 177°. Kocht man Dianildithiobiuret in alkal. Lsg., ohne den vorher abgeschiedenen S abzufiltrieren, oder kocht man 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol mit S in KOH oder setzt man zu seiner alkoh. Lsg. Jodlsg., so entsteht eine *Verb.* $C_{14}H_{11}N_5S$,

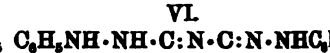
I. 

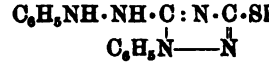
II. 

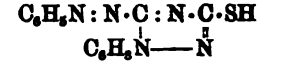
III. 

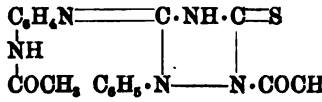
IV. 

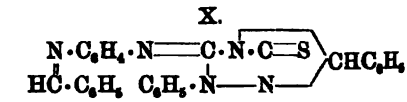
V. 

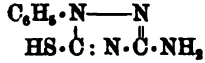
VI. 

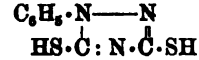
VII. 

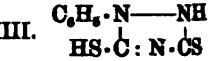
VIII. 

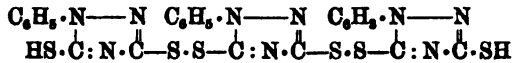
IX. 

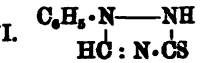
X. 

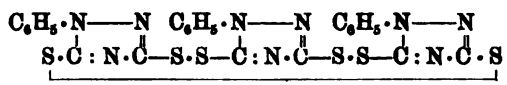
XI. 

XII. 

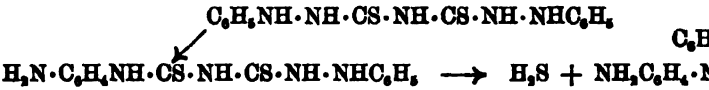
XIII. 

XIV. 

XVI. 

XV. 

braunrote Krystalle (aus verd. A.), F. 218°, l. in KOH, wird aus dieser Lsg. mit HCl wieder unverändert abgeschieden; ist möglicherweise ein *1-Phenyl-3-thio-5-phenylazotriazol* (VIII.). Mit Essigsäureanhydrid gibt Dianildithiobiuret Schwefel und kleine, gelbe Krystalle (aus A.) einer *Verb.* $C_{14}H_{12}N_6S$ vom F. 218°; l. in KOH, gibt beim Kochen damit 1-Phenyl-3-thio-5-phenylhydrazidotriazol. Mit kochender HCl gibt Dianildithiobiuret unter H_2S-Abspaltung 1-Phenyl-3-thio-5-benzolazotriazol und *1-Phenyl-3-thio-5-aminophenylaminotriazol*, $C_{14}H_{13}N_6S$; farblose Nadeln (aus viel W.), F. 180,5°, hat basische Eigenschaften. Es dürfte durch HCl zuerst eine teilweise Umlagerung des Dianildithiobiurets erfolgen und der umgelagerte Körper durch die weitere Einw. von HCl 1 Mol. H_2S verlieren:



Diacetyl-1-phenyl-3-thio-5-aminophenylaminotriazol, $C_{18}H_{17}O_2N_6S$ (IX.); farblose Nadeln (aus wenig verd. A.), F. 106°. — *Dibensal-1-phenyl-3-thio-5-aminophenylaminotriazol*, $C_{28}H_{21}N_6S$ (X.); beim Kochen einer alkoh. Lsg. von 1-Phenyl-3-thio-5-aminophenylaminotriazol mit Benzaldehyd; Krystalle (aus A.), F. 195°. — Kocht man Methylphenyldithiobiuret mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg., so wird kein S abgespalten; unter starker Entw. von H_2S und NH_3 entstehen 1-Phenyl-3-amino-5-thiotriazol (XI.) und 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol (XII.) unter Verdrängung von Methylanilin durch den Phenylhydrazinrest.

Digitized by Google

Über die Oxydationsprodukte des 1-Phenyl-3,5-dithiotriazols (XII.) (gemeinsam mit **H. Baumhauer**). In der ersten Mitteilung (LIEBIGs Ann. **348**. 174; C. **1906**. II. 793) ist gezeigt worden, daß 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol vom F. 193° bei der Oxydation ein Prod. vom F. 181° liefert. Der von ACREE u. WILLCOX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 184; C. **1904**. I. 669) als 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol angesprochene Körper vom F. 181°, der zur Absättigung nur 1 Äq. Alkali in Ggw. von Phenolphthalein braucht, ist offenbar identisch mit dem erwähnten Oxydationsprod. Das 1-Phenyl-3,5-dithiotriazol vom F. 193° verbraucht (0,1 g) zur Neutralisation in Ggw. von Phenolphthalein 5,8 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH; als einbasische S. hätte es nur 4,8 ccm verbrauchen dürfen. Bei der Titration in der Kälte verhält es sich also entsprechend der Formel XIII., erhitzt man es aber mit Benzylchlorid und NaOH, so wird es zweimal am Schwefel benzyliert, verhält sich also entsprechend der Formel XII. Bei seiner Oxydation mit Jod in alkoh. Lsg. entstehen zwei Oxydationsprodd., einmal die in der ersten Mitteilung beschriebene Verb., die wahrscheinlich $1^1/_2$ Atom Jod auf 1 Mol. Phenyldithiotriazol verbraucht u. wahrscheinlich Formel XIV. hat, $C_{24}H_{17}N_9S_6$, weiße Krystalle (aus wenig verd. A.), F. 181°, und dann mit 2 Atomen Jod auf 1 Mol. Triazol eine *Verb.* $C_{24}H_{15}N_9S_6$ (XV.); letztere entsteht auch aus Verb. $C_{24}H_{17}N_9S_6$ und Jod; Krystalle (aus wenig Chlf. + A.), F. 163°, unl. in A. Beide Oxydationsprodd. werden durch Alkalien leicht gespalten, der bei der Rk. abgespaltene S dürfte oxydiert werden, als Reduktionsprodd. entstehen das Phenyldithiotriazol u. geringe Mengen eines Stoffes, den der Vf. einstweilen als *1-Phenyl-3-(oder 5)-monothiotriazol*, $C_8H_7N_3S$ (XVI.), auffaßt; farblose Nadeln (aus W.), F. 178°, wird durch Auflösen in Alkali in die tautomere Alkaliverb. übergeführt, denn mit NaOH, Benzylchlorid u. A. entsteht *1-Phenyl-3(oder 5)-thiobenzyltriazol*, $C_{15}H_{13}N_3S$; Krystalle (aus wenig A.), F. 64°.

Über einige neue Dithiobiurete und deren Derivate; gemeinsam mit **A. Weller**. *β-Naphthyldithiobiuret*, $C_{12}H_{11}N_3S_2$; 100 g Persulfocyansäure werden mit 150 g β-Naphthylamin im Ölbade auf 120—130° erhitzt; weißes Pulver (aus Eg.), F. 245°. — *Dimethylaminophenyldithiobiuret*, $C_{10}H_{14}N_4S_2$; das HCl-Salz ($C_{10}H_{15}N_4S_2Cl$; feine, weiße Nadeln aus verd. HCl, F. 205°) entsteht, wenn man 100 g Aminodimethylanilinsulfat mit überschüss. 10%ig. NaOH versetzt, die freie Base mit Bzl. ausschüttelt, zur trockenen Benzollösung 60 g Persulfocyansäure gibt und bis zum Erstarren erhitzt; zerfällt mit W. in HCl und die *freie Base;* feine, gelbe Nadeln (aus W.), F. 168—169°, gibt mit Jod in alkoh. Lsg. *Dimethylaminophenylthiuretdijodhydrat*, $C_{12}H_{20}ON_4J_2S_2$; feine, gelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus A.), zers. sich bei 175°, bindet 2 Äquivalente Säure. — Naphthyldithiobiuret gibt beim Kochen mit $FeCl_3$ u. verd. HCl *β-Naphthylthiuret*, dessen HCl-Salz, $C_{12}H_{10}N_3ClS_2$, aus verd. HCl krystallisiert u. über 300° schm. — **Bildung von Cyanamiden.** *β-Naphthyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid*, $C_{19}H_{15}N_3S$ = $C_{10}H_7N : C(SC_7H_7)\cdot NH\cdot CN$; aus 1 Mol. Naphthyldithiobiuret, 3 Mol. Benzylchlorid, wenig A. und 3 Mol. NaOH beim Kochen; weiße Blättchen (aus verd. A.), F. 201°. — *Dimethylaminophenyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid*, $C_{17}H_{18}N_4S$; aus 1 Mol. Dimethylaminophenyldithiobiuret, 3 Mol. Benzylchlorid, A. u. 3 Mol. NaOH; feine, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 193°. Die Cyanamidbildung mittels Benzylchlorid und NaOH ist also eine typische Rk. der Dithiobiurete. — Aus p-Tolyldithiobiuret (1 Mol.) entsteht mit 3 Mol. Benzylchlorid in wenig A. und konz. NH_3 (3 Mol.) beim Kochen *p-Tolyl-ψ-thiobenzylharnstoffcyanid*, $C_{16}H_{15}N_3S$ = $CH_3C_6H_4N : C(SC_7H_7)\cdot NH\cdot CN$. Demnach wirken nicht nur Benzylchlorid u. NaOH, sondern auch Benzylchlorid u. NH_3 H_2S-abspaltend auf Dithiobiurete ein. (LIEBIGs Ann. **361**. 302—52. 19/6. [13/4.] Philosoph. Abt. d. chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.)

BLOCH.

William Hobson Mills und **Sibyl T. Widdows**, *Benzolazo-2-pyridon*. Ob-

Digitized by Google

gleich die 2-Pyridinderivate im allgemeinen viel weniger aromatische Eigenschaften besitzen als die 3-Derivate, läßt sich 2-Pyridon (diese Nomenklatur wird durchgehend beibehalten, ohne daß damit gegen die tautomere Form der 2-Oxypyridine entschieden werden soll) mit Benzoldiazoniumsalz kuppeln. Das hierbei entstehende 5-Benzolazo-2-pyridon läßt sich auch durch Kondensation von 2-Chlor-5-aminopyridin mit Nitrosobenzol u. darauffolgende Ersetzung von Cl durch OH gewinnen, womit die 5-Stellung der Azogruppe bewiesen ist; 2-Chlor-5-aminopyridin läßt sich aus 6-Oxynicotinsäure durch Oxydation des 6-Chlornicotinsäureamids mit Hypobromit darstellen. Bei der Reduktion zerfällt der Azokörper in Anilin u. 5-Amino-2-pyridon, das auch beim Zers. des 6-Oxynicotinsäureazids durch Kochen mit W. und Spaltung des Carbamids mit konz. HCl erhalten wird; es konnte nur durch die Dibenzoylverb. charakterisiert werden, die wahrscheinlich 5-Benzoylamino-2-benzoxypyridin ist.

Experimentelles. Eine mit n. NaOH genau neutralisierte Lsg. von Benzoldiazoniumchlorid setzt man zu einer eishaltigen Lsg. der molekularen Menge 2-Pyridon (Darst. aus 6-Oxynicotinsäure nach v. PECHMANN, BALTZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3145) in der äquivalenten Menge n. NaOH, läßt 10 Min. bei 0° stehen, filtriert und macht mit verd. Essigsäure sauer; *5-Benzolazo-2-pyridon*, $C_{11}H_9ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_5H_4ON$, hellgelbe Nadeln aus Toluol, F. 210—212°, wl. in W., Ä., l. in Chlf., Aceton, Bzl., ll. in A., Eg.; die Lsg. in konz. HCl ist orangerot, löst sich in 12%ig. NaOH unter baldiger Abscheidung des wl. gelben Na-Salzes; färbt Wolle blaßgelb; scheint auch aus 6-Oxynicotinsäure und Diazolsg. unter Verdrängung des Carboxyls zu entstehen. — *Benzolazo-3-oxypyridin*, $C_{11}H_9ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_5H_3N \cdot OH$, rotbraune Tafeln aus verd. A., F. 167—169°, ll. in Ä., A., wl. in Toluol, Chlf.; die Lsg. in NaOH ist tief rotbraun. — *6-Chlornicotinsäureamid* erhält man, wenn man langsam 3 Tle. PCl_5 bei 100° zu 6-Oxynicotinsäure, mit $POCl_3$ angefeuchtet, gibt, innerhalb 10 Min. auf 120° erhitzt, das $POCl_3$ im Vakuum abdestilliert, das amorphe Chlornicotinsäurechlorid in Bzl. löst und in die gekühlte Lsg. trockenes NH_3 leitet; $C_6H_5ON_2Cl$ = $NH_2 \cdot CO \cdot C_5H_3NCl$, Nadeln aus W., F. 210—211°. — 5 g des Amids löst man in einer Hypobromitlsg. aus 5 g Brom, 26,7 g KOH und 480 g W.; nach 1 Stde. erhitzt man zur Zers. des Hypobromits auf 70°, macht essigsauer, dann alkal. und zieht mit Ä. aus; *2-Chlor-5-aminopyridin*, $C_5H_5N_2Cl$, Krystalle aus Toluol, F. 82—83,5°. — *2-Chlor-5-benzolazopyridin*, $C_{11}H_8N_3Cl$, aus 2-Chlor-5-aminopyridin und Nitrosobenzol, beide in möglichst wenig Eg. gel., bei 24-stünd. Stehen in der Kälte oder aus 5-Benzolazo-2-pyridon und PCl_5, orange Prismen aus A., F. 108—109°, wl. in k. W., Ä., k. A., Aceton, ll. in h. W., Bzl., mit Wasserdampf flüchtig; geht beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 100° in 24 Stdn. in 5-Benzolazo-2-pyridon über.

6-Oxynicotinsäureäthylester entsteht bei 5-stünd. Erhitzen der Lsg. der S. in 20 Tln. absol. A. in einem HCl-Strom unter Rückfluß, worauf man im Vakuum eindampft u. mit Natriumdicarbonat neutralisiert; $C_8H_9O_3N$ = $C_2H_5O_2C \cdot C_5H_3NOH$, weiße Nadeln aus h. W., F. 149—150°. — Beim Erwärmen des Esters mit 50%ig. Lsg. von Hydrazinhydrat scheidet sich das *6-Oxynicotinsäurehydrazid* ab, $C_6H_7O_2N_3$ = $N_2H_3 \cdot CO \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus A., die sich über 288° dunkel färben und bis 310° schm., ll. in W., Eg., wl. in A. und anderen organischen Fll.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ gelb. — Löst man das Hydrazid mit 1 Mol. $NaNO_2$ in 12%ig. NaOH und fügt zur Lsg. tropfenweise eiskalte verd. HCl, so scheidet sich das *6-Oxynicotinsäureazid* ab; $C_6H_4O_2N_4$ = $N_3 \cdot CO \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus Bzl., F. 139—140° (Zers.), färbt sich beim Aufbewahren rot; geht beim Kochen mit W. bis zum Aufhören der N-Entw. in *Bisoxypyridylcarbamid* über, $C_{11}H_{10}O_3N_4$ = $CO(NH \cdot C_5H_3N \cdot OH)_2$, schwach gefärbte Krystalle aus W., die bei ca. 270° dunkel werden und sich bei ca. 302° zersetzen, ll. in Methylalkohol, Alkohol, h. Wasser, wl.

Digitized by Google

in anderen Mitteln; beim Kochen mit A. entsteht aus dem Azid das Urethan, $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot C_5H_3N \cdot OH$, Krystalle aus Aceton, F. 219—222°. — *5-Amino-2-pyridon*, $H_2N \cdot C_5H_4ON$, entsteht aus dem Carbamid bei 8-stünd. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 125°, aus 2-Chlor-5-aminopyridin bei 24-stünd. Erhitzen mit Natriummethylat in Methylalkohol auf 120—125° und bei allmählichem Zusatz einer konz. wss. Lsg. von Natriumhyposulfit zu einer sd. alkoh. Lsg. von 5-Benzolazo-2-pyridon; da aber die freie Base sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, und das Chlorhydrat nicht umkrystallisiert werden kann, wurde das in jedem Fall erhaltene rohe Chlorhydrat in wss. $NaHCO_3$ gel. und $^1/_2$ Stde. mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, wobei *5-Benzoylamino-2-benzoxypyridin*, $C_{19}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 212,5°, unl. in W., fast unl. in Ä., ll. in Chlf., entsteht; beim Stehen mit alkoh. KOH wird wahrscheinlich die O-Benzoylgruppe abgespalten; nach Zusatz von W. und Verjagen des A. fällt CO_2 aus der alkal. Lsg. *5-Benzoylamino-2-pyridon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_4OH$, Krystalle aus A., F. 252—253°, wl. in Ä., Bzl., ll. in A., h. W. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 174. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1372 bis 1384. Juli. London. Northern. Polytechnic Inst.) FRANZ.

M. Scholtz, *Nachtrag zu der Arbeit über die Eisendoppelsalze der Alkaloide.* Während die früher (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 44; C. **1908**. I. 1466) beschriebenen Salze aus $FeCl_3$ u. zweisäurigen Alkaloiden nach dem Typus $A \cdot 2HCl \cdot FeCl_3$ zusammengesetzt sind, und, wie erwähnt, dem Eisenammoniumsalz, $2NH_4Cl \cdot FeCl_3$, entsprechen, entspricht die Zus. der Eisendoppelsalze der einsäurigen Alkaloide nach dem Typus $A \cdot HCl \cdot FeCl_3$ dem Eisenammoniumchlorid $NH_4Cl \cdot FeCl_3$, das MOHR (Diss. Amsterdam 1907 und Ztschr. f. physik. Ch. **27**. 193; C. **98**. II. 1080) neben $NH_4Cl \cdot 2FeCl_3 \cdot 4H_2O$ früher beschrieben hat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 308—9. [18/4.] Greifswald.) BUSCH.

Thomas Percy Hilditch, *Die Beziehung zwischen ungesättigtem Charakter und optischer Aktivität.* Teil III. *Optisch-aktive Salze von Säuren mit benachbarten ungesättigten Gruppen.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **93**. 700; C. **1908**. I. 2043.) Die polarimetrische Unters. einer Reihe von Salzen des Brucins und Cinchonins mit SS., welche zwei bis vier benachbarte ungesättigte Gruppen enthalten, ergibt, daß benachbarte ungesättigte Gruppen einen abnormen Einfluß auf das Drehungsvermögen ausüben. Ein Vergleich innerhalb der Reihe der Salze der Benzoesäure, Phenylessigsäure und β-Phenylpropionsäure zeigt dann, daß dieser Einfluß durch größere Entfernung zwischen den ungesättigten Gruppen vermindert wird. Die Salze des Brucins zeigen bei diesen Veränderungen eine größere Stetigkeit als die des Cinchonins, bei dem eine der sauren benachbarte ungesättigte Gruppe ganz ungewöhnliche Resultate herbeiführt. Die untersuchten Salze wurden aus äquivalenten Mengen S. und Base in A. oder W. hergestellt und in Chlf. bei 21° (c = 5 und 2,5) polarimetrisch untersucht; hier werden nur die Werte für c = 5 wiedergegeben.

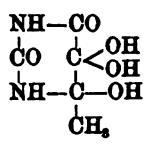
Benzoesaures Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_2 + 2^1/_2H_2O$, Krystalle, F. 94,5°, ll. in A., W., $[\alpha]_D$ = —25,4°. — *Phenylessigsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_8H_8O_2 + 1^1/_2H_2O$, quadratische Tafeln, F. 130—131°, verwittert etwas, $[\alpha]_D^{20}$ = —30,5°. — *Anthranilsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_7H_7O_2N + 1^1/_2H_2O$, cremefarbige Krystalle, l. in W., A., F. 132°, krystallisiert aus A. mit $1C_2H_6O$, $[\alpha]_D$ = —9°. — *Acetylanthranilsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_9H_9O_3N + 1^1/_2H_2O$, weiße Knötchen, F. 95 bis 97° (unter Aufschäumen), l. in W., $[\alpha]_D$ = +5,2°. — *Benzoylanthranilsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{14}H_{11}O_3N + 4^1/_2H_2O$, weiße Nadeln, F. 108° (unter Aufschäumen), $[\alpha]_D$ = +24,6°. — *Salicylsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_7H_6O_3$, weiße Nadeln, F. 250—254° (Zers.), wl. in A., W., $[\alpha]_D$ = +14,2°. — *Acetylsalicylsaures*

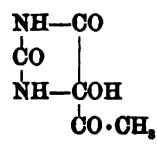
Digitized by Google

Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_9H_6O_4$, rechtwinklige Prismen, F. 251° (Zers.), l. in W., A., $[\alpha]_D$ = +15,1°. — *Benzoylsalicylsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$, weiße Prismen, F. 103—106°, nach dem Wiedererstarren F. 148°, fast unl. in W., wl. in A., $[\alpha]_D$ = ±0,1°.

Benzoesaures Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_6O_2$, Prismen aus A., F. 186°, $[\alpha]_D$ = +141,1°; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_7H_6O_2 + 2H_2O$, zerfließliche Prismen, F. 145°, $[\alpha]_D$ = +151°. — *Phenylessigsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_8H_8O_2 + 2^1/_2H_2O$, hornige M., $[\alpha]_D^{20}$ = +107°. — *Anthranilsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_7O_2N$, cremefarbige Prismen aus A., F. 165—167°, $[\alpha]_D$ = +162,8°; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_7H_7O_2N + 2^1/_2H_2O$, cremefarbiges Krystallpulver, F. 97—98° (unter Wasserverlust), $[\alpha]_D$ = +161,4°. — *Acetylanthranilsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_9H_9O_3N$, quadratische Tafeln aus A. + Ä., F. 195—196°, $[\alpha]_D$ = +125,8°; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_9H_9O_3N + 1^1/_2H_2O$, zerfließliche Krystalle, F. 100° (unter Aufschäumen), $[\alpha]_D$ = +111,3°. — *Benzoylanthranilsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_{14}H_{11}O_3N + {}^1/_2H_2O$, Nadeln, F. 144°, l. in W., A., $[\alpha]_D$ = +144,2°; $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2C_{14}H_{11}O_3N + 6H_2O$, Prismen, F. 104 bis 105° (Zers.), etwas zerfließlich, $[\alpha]_D$ = +113,8°. — *Salicylsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_7H_6O_3$, weiße Prismen, F. 164°, l. in W., A., $[\alpha]_D$ = +142,3°. — *Acetylsalicylsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_9H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$, Nadeln, F. 80°, $[\alpha]_D$ = +135°. — *Benzoylsalicylsaures Cinchonin*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot C_{14}H_{22}ON_2 + {}^1/_2H_2O$, Blättchen, F. 158°, $[\alpha]_D$ = +137,3°. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1388—94. Juli. London. Univ. College. Organ.-Chem. Lab.) FRANZ.

Robert Behrend und **Karl Beer**, *Über Trioxydihydromethyluracil*. Die Vff. teilen einige ergänzende Angaben über das *Trioxydihydromethyluracil* (I.) (s. BEHREND, OSTEN, LIEBIGs Ann. **343**. 136; C. **1906**. I. 749) mit. *α- und β-Verb.* haben die Zus. $C_5H_6O_5N_2 + H_2O$. — *Phenylhydrasid* des *β*-Trioxydihydromethyluracils, $C_{11}H_{14}O_4N_4$. Gelbliche Krystalle aus A. F. 124—126°. Spaltet mit Alkali Phenylhydrasin ab. Bei der Oxydation von Trioxydihydromethyluracil mit $KMnO_4$ bei Ggw. von K_2CO_3 entsteht Acetylharnstoff u. das K-Salz der *Acetoxalursäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$. — $C_5H_6O_5N_2K + 2H_2O$. Krystalle vom F. 214—216°. Das W. entweicht neben H_2SO_4, aber nicht neben $CaCl_2$. Die wss. Lsg. gibt mit HCl nicht die freie S., sondern das saure Salz $C_5H_6O_5N_2K$, $C_5H_6O_5N_2$. F. 201°.

I. 

II. 

Erhitzt man *α*-Trioxydihydromethyluracil auf 105—110°, so entsteht unter Verlust von $2H_2O$ ein gelbes Pulver, welches sich bei 140—145° zers.; swl. in W. *β*-Trioxydihydromethyluracil verliert bei 105 bis 110° ebenfalls $2H_2O$, aber unter B. von *C-Acetallantursäure* (II.). Entsteht auch aus *α*- oder *β*-Trioxydihydromethyluracil durch Erwärmen in wss. Lsg. Sirup. Färbt mit NH_3 neutralisierte $FeCl_3$-Lsg. blau. Reduziert $AgNO_3$ in der Kälte. Bildet keine krystallinischen Salze oder Ester. — *Phenylhydrason*, $C_{11}H_{12}O_3N_4$. Gelbliche Krystalle. Bräunt sich bei 160°. F. 219 bis 220° unter Zers.; swl. in W., A. und Ä. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ gibt die S. nur Oxalursäure u. Essigsäure, mit CrO_3 Parabansäure. (LIEBIGs Ann. **362**. 115—22. 9/7. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Margery S. Rosing, *Der Zucker- und Stärkegehalt in den Schließzellen offener und geschlossener Spaltöffnungen*. Zum Nachweis der Ursache der Volumenzunahme der Spaltöffnungsschließzellen, die vielleicht durch ein l. Assimilationsprod., eine

Digitized by Google

Zuckerart, bedingt wird, die beim Schließen der Spalte in osmotisch unwirksame Stärke verwandelt wird, stellte Vf. eine Reihe von Unterss. an grünen Blättern an. Am besten eigneten sich Impatiens balsamina und Impatiens parviflora. Der Zuckernachweis wurde mit FEHLINGscher Lsg. geführt. In manchen Fällen zeigte sich, daß nicht nur die Schließzellen, sondern auch die benachbarten Epidermiszellen viel Zucker enthielten. Die Blätter von Impatiens zeigten im Licht bei offenen Stromata Zucker in den Schließzellen u. wenig Stärke, bei geschlossenen Stromata keinen Zucker in den Schließzellen u. viel Stärke. Vf. hält die Methode noch sehr verbesserungsbedürftig. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 438—45. 30/7. [23/6.] Berlin. Pflanzenphysiolog. Inst.) BRAHM.

Frederick B. Power und **Harold Rogerson**, *Chemische Untersuchung von Ipomöa purpurea.* Die oberirdischen Stengelteile wurden mit A. extrahiert, das resultierende Extrakt der Wasserdampfdest. unterworfen. Es gingen dabei 0,018% (auf die Droge bezogen) eines gelben, *flüchtigen Öles* über, D.^{20} 0,9085, α_D = —4° 52′ (1 dcm-Rohr), zurückblieben eine wss. Fl., die beträchtliche Mengen von KCl, KNO_3, Gerbstoff und Farbstoff enthielt und bei Einw. verd. S. Glucose ergab, und außerdem noch ein weiches Harz (4,8% der Droge), von dem sich 15,5% in Ä. lösten. Von diesem Harz, das sich nach dem Trocknen pulvern ließ, wurden nacheinander folgende Extrakte hergestellt und näher untersucht: 1. PAe.-Extrakt (Kp. des PAe. 40—60°), Ausbeute 8%, nach dem Behandeln mit alkoh. KOH wurden daraus erhalten: *Pentatriacontan*, ein *Phytosterol* (wahrscheinlich identisch mit Sitosterin), $C_{27}H_{46}O \cdot H_2O$, F. 132—133°, $[\alpha]_D$ = —32,1 (0,2336 g wasserfreie Substanz in 25 ccm Chlf.) Ameisen-, Butter- u. höhere flüchtige SS.; Stearin-, scheinbar etwas Palmitin- und Spuren einer ungesättigten Ölsäure. — 2. Ä.-Extrakt, 7,3%, nach dem Schmelzen mit KOH wurden daraus erhalten: Ameisen-, Butter- und ein Gemisch höherer flüchtiger SS.; eine kleine Menge einer krystallinischen S. mit dem F. 103—104° (wahrscheinlich *Azelainsäure*) und Spuren einer Substanz, die mit $FeCl_3$ die Catecholrk. gab. Beim Erhitzen mit 5%ig. alkoh. H_2SO_4 ergab dieser Extrakt außerdem noch ein angenehm riechendes Öl, eine ll., nicht flüchtige S. und Glucose. — 3. Chlf.-Extrakt, 9,8%, derselbe verhielt sich wie der Ä.-Extrakt, nur wurde die krystallinische S. nicht erhalten. — 4. Essigäther-Extrakt, 23,8%, aus diesem Extrakt konnte eine kleine Menge eines neuen krystallinischen Alkohols, *Ipuranol*, $C_{28}H_{26}O_2(OH)_2$, F. 285—290°, isoliert werden, sein *Acetat* bildet durchsichtige Blättchen und schmilzt bei 160°. Im übrigen verhielt sich dieser Extrakt wie der Ä.-Extrakt. — 5. A.-Extrakt, 49%, nach dem Reinigen mit Tierkohle wurde er als ein vollständig weißes Pulver erhalten, dessen F. nach dem Trocknen (bei 110°) bei 150—160° lag, sein spezifisches Drehungsvermögen war $[\alpha]_D$ = —51,64° (1,307 g Substanz in 25 ccm A.). Nach dem Behandeln des Extrakts mit 5%ig. alkoh. H_2SO_4 wurden außer den schon bei den vorigen Auszügen erhaltenen Stoffen noch eine neue S., *Ipurolsäure*, $C_{18}H_{25}(OH)_2 \cdot CO_2H$, farblose, seidenartige Nadeln, F. 100—101°, erhalten. Folgende Derivate sind davon hergestellt worden: $C_{18}H_{25}(OH)_2 \cdot CO_2Na, H_2O$. — $C_{18}H_{25}(OH)_2CO_2Ag$, F. 160°. — *Methylipurolat*, $C_{18}H_{25}(OH)_2 \cdot CO_2CH_3$, Nadeln, F. 68—69°, entsteht, wenn eine h. Lsg. von Ipurolsäure in Methylalkohol mit trockener HCl gesättigt wird. — *Diphenylurethan* des Methylipurolats, $C_{18}H_{25}(O \cdot CONHC_6H_5)_2CO_2CH_3$, rosettenförmige Krystalle, F. 96—97°, entsteht bei 8-stdg. Erhitzen von Methylipurolat mit überschüssigem Phenylisocyanat in verschlossenem Rohre auf dem Wasserbade, nach dem Erkalten wird es mit PAe. ausgefällt. — *Methylmonomethylipurolat*, $C_{18}H_{25}(OH)(OCH_3)CO_2CH_3$, Nadeln, F. 64—65°, entsteht bei 4-stdg. Erhitzen von Methylipurolat mit überschüssigem Jodmethyl u. trockenem Ag_2O auf 100—110°, es ist l. in Ä. und PAe. — Der alkoh. Extrakt ergab ferner bei der Behandlung mit Bariumhydroxyd neben Ameisen-, Butter- und d-Methyl-

Digitized by Google

äthylessigsäure ein Gemisch von in W. l. SS. Aus diesem Gemisch ließ sich ein fast weißes Pulver gewinnen, dessen F. bei 105—110° lag und das opt.-akt. war, $[\alpha]_D$ = —67,63° (1,768 g Substanz in 25 ccm W.), durch Einw. von 5%ig. wss. H_2SO_4 entstand daraus neben Ameisen- und Buttersäure eine *Hydroxylaurinsäure*, F. 69—70° (der F. des Anilids davon lag bei 155—157°), und Ipurolsäure, zusammen mit einer ll. organischen S. und Glucose.

Tierverss. ergaben, daß das Harz von Ipomöa purpurea Roth abführende Wrkg. besitzt und dadurch für den medizinischen Gebrauch geeignet ist. (Amer. Journ. Pharm. **80**. 251—86. Juni. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) HEIDUSCHKA.

E. Winzheimer, *Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel.* Die Kawawurzel enthält neben W., anorganischen Salzen, Gummi, Stärke und Cellulose 5,3% Harz, 0,30% Methysticin, 0,268% ψ-Methysticin, 0,184% Yangonin, 0,022% Alkaloid, ferner 2 Glucoside (0,69%), freien Zucker und 0,7—0,8% amorphe, in W. unl. SS. Das Harzgemisch (α- u. β-Harz) enthält 23% freie Harzsäuren u. 77% Harzester; in dem mittels PAe. erhältlichen Harzgemisch findet sich eine gewisse Menge fester, krystallisierender Harzester. Das aus dem alkoh. Extrakt der Kawawurzel resultierende Krystallgemenge läßt sich durch systematisches Krystallisieren aus Aceton in Yangonin, Methysticin und ψ-Methysticin zerlegen.

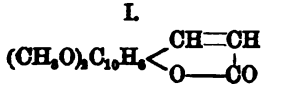
Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, feine Nädelchen oder dünne Prismen aus Holzgeist, glasglänzende, harte, sechsseitige Säulen aus Aceton, F. unscharf, 133—134,5, 135—137, auch bis zu 141°, ist nach POMERANZ (Monatshefte f. Chemie **9**. 863; **10**. 783) ein β-Ketonsäureester, der den Piperinsäurerest enthält. — *Methysticinsäure*, erhalten durch 24-stünd. Einw. von 80 ccm alkoh. n.-Kalilauge auf 20 g feinpulverisiertes Methysticin bei gewöhnlicher Temp., Auflösen des gebildeten K-Salzes in W. und Fällen der Lsg. mit Essigsäure, hellgelbes, voluminöses Pulver, F. 183,5—184,5° unter Aufschäumen. Die S. ließ sich weder durch A. und HCl oder H_2SO_4, noch durch Dimethylsulfat esterifizieren. — *Methysticol*, $C_{13}H_{12}O_3$, durch Erhitzen von Methysticinsäure mit 4 Vol. Eg. auf dem Wasserbade, strohgelbe Blätter aus A., F. 89,5—90,5°, ll. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Das Methysticol ist identisch mit dem von SCHOLTZ dargestellten *Piperonylenaceton* (vgl. das folgende Referat). — *Phenylhydrason*, kanariengelbe Nädelchen aus A., F. 152—152,5°. — *p-Bromphenylhydrason*, gelbe Krystallflitter aus A., F. 162—163°. — *Semicarbason*, gelblichweiße Flitter aus Pyridin, F. 199—199,5°. — *Bensalmethysticol*, $C_{20}H_{16}O_3$, aus Methysticol und Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von Kalilauge, leuchtend gelbe Nadeln aus A., F. 110—111°, l. in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe. — *Bensalmethysticolphenylhydrason*, goldgelbe, mattglänzende Nädelchen aus Eg. + A., F. 187,5—188°, swl. in h. A. mit lebhaft gelbgrüner Fluorescenz, l. in Eg. ohne Fluorescenz. — *Piperonalmethysticol*, $C_{21}H_{16}O_5$, gelbe Nädelchen aus Chlf. + absol. A., F. 195—195,5°, swl. in h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit violettroter Farbe.

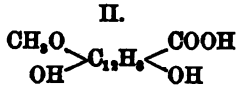
ψ-Methysticin, gelblichweiße, mattglänzende Plättchen aus Bzl. oder Holzgeist, F. 113—114°, leichter l. als das Methysticin, l. wie dieses in konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe. Das ψ-Methysticin ist wie das Methysticin ein Ester der Methysticinsäure.

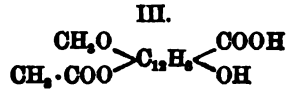
Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, mattglänzende, opalfarbene Prismen aus Essigester, F. 153 bis 154°, gut l. in w. A., Holzgeist, Essigester, Aceton u. Eg., wl. in Ä., CS_2, Bzl. und Bzn., unl. in W., Sodalsg. und k. verd. Alkalilaugen, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, grün fluorescierender, in konz. HCl mit gelber Farbe, entfärbt wss. $KMnO_4$-Lsg. erst im Laufe einiger Minuten, entwickelt bei vorsichtigem Erwärmen einen an Cumarin erinnernden Geruch. Das Yangonin enthält 2 Methoxygruppen. Der einfachste Weg zur Reindarst. des Yangonins ist der, das Rohprod. mit 2 Vol. 5—6%ig. alkoh. Kalilauge unter öfterem Schütteln einen halben Tag stehen zu

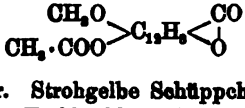
Digitized by Google

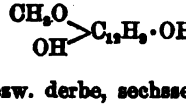
lassen, die Fl. darauf mit dem gleichen Vol. W. zu verdünnen u. das abgeschiedene Produkt aus Essigester umzukrystallisieren. — Erwärmt man 50 g pulverisiertes Yangonin mit 250 ccm 90%ig. A. und 250 ccm Kalilauge von 40° Bé. langsam auf 65°, so erhält man ein Gemisch von yangonasaurem K mit unverändertem Yangonin. Die freie *Yangonasäure*, $C_{14}H_{14}O_5$ (II.), krystallisiert aus 65° w. Holzgeist in hellgelben Nädelchen, F. 126—126,5° unter CO_2-Entw., ll. in A., Essigester u. Aceton, wl. in Ä., l. in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Erwärmt man Yangonasäure mit Essigsäureanhydrid gelinde auf dem Dampfbade, so geht sie zunächst in Acetylyangonasäure, weiterhin in Acetylyangonalacton über. — *Acetylyangonasäure*, $C_{16}H_{16}O_6$ (III.), strohgelbe Krystallflitter aus Eg., F. 230°, swl. in h. A., Essigester und Eg., entfärbt in Sodalsg. $KMnO_4$ sofort unter Entw. eines an Piperonal erinnernden Geruches. — *Acetylyangonalacton*, $C_{16}H_{14}O_5$ (IV.), lichtbrechende, orangerote Krystalle, F. 131—132°, geht beim gelinden Erwärmen mit wss. n.-Kalilauge in Acetylyangonasäure über. — Die Yangonasäure spaltet beim Schmelzen, auch schon beim Kochen mit A., CO_2 ab und geht dabei in *Yangonol*, $C_{12}H_{14}O_3$ (V.),

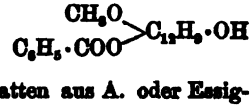
I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

über. Strohgelbe Schüppchen, bezw. derbe, sechsseitige Platten aus A. oder Essigester, F. 92—92,5°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, ebenso in Kali- u. Natronlauge, unl. in Alkalicarbonatlsgg. und NH_3, l. in kons. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Monobenzoylyangonol*, $C_{26}H_{18}O_4$ (VI.), leuchtend gelbe, lichtbrechende, rechteckige Platten aus Essigester, gelbe Schüppchen aus A., F. 103°, ll. in Ä. und verd. Alkalilauge.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist das Yangonin als Lacton von der Formel I. aufzufassen. — Bei der Kalischmelze liefert das Yangonin neben indifferenten, in Alkali l. Verbb. ein Gemisch mehrerer SS., aus dem sich eine *Säure* $C_{11}H_{10}O_5 = (OH)_2C_{10}H_5(OH)\cdot COOH$ (?) isolieren ließ. Schwach gefärbte, wetzsteinförmige, harte Prismen aus W., die über H_2SO_4 verwitterten, F. 210—210,5°, ll. in h. W., enthält keine Methoxylgruppe. (Arch. der Pharm. **246**. 338—65. 14/7. Berlin. Wiss. Lab. der Firma J. D. Riedel, A.-G.) Düsterbehn.

E. Winzheimer, *Über die Identität von Methysticol und Piperonylenaceton*. Durch direkten Vergleich des aus der Kawawurzel hergestellten Methysticols (vgl. das vorstehende Ref.) mit dem aus Piperonal aufgebauten Piperonylenaceton (vgl. Ladenburg und Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2958; C. **95**. I. 59 und Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1193; C. **95**. II. 135) hat Vf. die Identität dieser beiden Verbb. erwiesen.

Piperonylacrolein, $C_{10}H_8O_3 = CH_2O_2 : C_6H_3\cdot CH : CH\cdot CHO$, B. nach Angabe von obigen Autoren aus Piperonal und Acetaldehyd in wss. Lsg. oder mit Benutzung der von Kinkelin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 483. [1885]) für substituierte Zimtaldehyde gegebenen Abänderung in alkoh.-wss. Lsg. Da bei der Dest. der Verb. unter vermindertem Druck nicht unbedeutende Zers. eintritt, hat Vf. auch mittels Bisulfitlauge dem bei der Kondensation erhaltenen Öl das Piperonylacrolein entzogen. Aus A. umkrystallisiert, lag der F. beider Präparate bei 84,5—85,5°; aus A. scheiden sich zuerst anscheinend quadratische Platten aus, die, in einer Richtung weiterwachsend, keilförmig verwachsene flache Spieße oder langgestreckte Blätter ergeben; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur in Lg. und PAe. wl.,

Digitized by Google

daraus weiße Nädelchen oder farblose prismatische Krystalle; in konz. H_2SO_4 l. mit orangegelber Farbe, die über Gelbbraun in Grün übergeht. *Phenylhydrazon*, hellgelbe Nädelchen (aus A.), F. 163—164°, *Semicarbazon*, weiße Schüppchen (aus Pyridin), F. 234°, *Anilid*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 118°, *o-Toluidid*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 92—92,5°, *p-Toluidid*, mattgelbe Nadeln (aus A.), die leicht zu Blättchen zerfallen, F. 139,5—140,5°, *Acetophenonverb.*, kanariengelbe Nadeln (aus A.), F. 137,5°.

Der Inhalt der weiteren Ausführungen ist zum Teil in vorstehendem Referat enthalten; nachzutragen ist: *Methysticol*, ll. in Aceton, Essigäther, Chlf., Bzl. u. Eg.; in Ä. l. ca. 1 : 33 (25°), in A. ca. 1 : 23 (25°), schwerer l. in w. Lg. u. PAe., daraus farblose, wollige Nädelchen. Die Lsg. von *Piperonylenaceton* in Eg. ist orangegelb. — Die Derivate von Methysticol und Piperonylenaceton erwiesen sich als identisch. *Bensalverb.*, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Lg. und PAe. *Phenylhydrazon der Bensalverb.*, aus Methysticol siehe oben, aus Piperonylenaceton, orangegelbe Prismen, F. 186—187° (Mischprobe 186—188°), ll. in Eg. *Piperonalverb.*, $C_{21}H_{16}O_5$, in Chlf., Essigäther, Eg. u. Bzl., in der Wärme noch gut l., in den übrigen Lösungsmitteln wl. — *Dipiperonylenaceton* (*Piperonylenmethysticol*), $C_{22}H_{18}O_5$ = $[CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH]_2CO$, B. nach SCHOLTZ, aus Piperonylacrolein und Methysticol, bezw. Piperonylenaceton. Es entsteht auch bei der B. von Piperonylenaceton aus Piperonylacrolein und Aceton in Ggw. von NaOH bei Anwendung eines Überschusses von Aceton. Orangegelbe Nädelchen, F. 203—204°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 blauviolett; wurde zur Analyse im Vakuum bei 100—110° getrocknet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2377—83. 11/7. [29/6.] Berlin. Chem. Fabrik J. D. RIEDEL, A.-G.) BUSCH.

Störmer, *Neuere Ergebnisse in der Erforschung der Krankheiten der Zuckerrübe.* Vf. schildert den Einfluß der Saatgutbeschaffenheit auf die Entw. der Rübe und deren Krankheiten und empfiehlt, ein möglichst einwandfreies Saatgut von hervorragender Keimkraft zu benutzen. Über den Wurzelbrand äußert sich Vf. u. hält an der parasitären Ursache des Wurzelbrandes fest, ohne übrigens noch eine Disposition der Pflanze zur Erkrankung zu bezweifeln. Einzelheiten, besonders die Diskussion über das Ref., sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 718—39. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Deutschen Zucker-Industrie. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

W. Krüger, *Über Bedingungen für die Kaliaufnahme durch die Pflanzen.* Die Aufnahme des Kalis wird nach Unterss. des Vfs. durch drei Gründe bedingt. Zunächst hängt dieselbe von der Pflanzenart ab, da die Pflanzen sich in der Kaliaufnahme aus dem Boden verschieden verhalten. Ferner kommt die Bodenbeschaffenheit, die Bodenart, die Düngung, die Witterung etc. in Frage, ferner können kleine Lebewesen und niedere Organismen auf die Kaliaufnahme von Einfluß sein. Vf. berücksichtigt ferner die Rückwanderung der einzelnen Nährstoffe aus den Kulturpflanzen in den Boden und die Bedeutung der Nematoden für die Kaliaufnahme. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 739—50. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Deutschen Zucker-Industrie. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

W. Palladin, *Die Verbreitung der Atmungschromogene bei den Pflanzen.* Durch eingehende Unterss. an 71 Pflanzen konnte Vf. nachweisen, daß die *Atmungschromogene* im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind. Nur bei wenigen Pflanzen läßt sich der Nachweis des Chromogens dadurch erbringen, daß der ausgepreßte Saft sich direkt bei Luftzutritt oxydiert und ein Pigment liefert. Bei anderen Pflanzen

Digitized by Google

kann das Chromogen erst nach erfolgter Autolyse unter sterilen Verhältnissen nachgewiesen werden. Da letztere Methode umständlich und häufig unausreichend ist, empfiehlt Vf. nachstehendes Verf., das einen unmittelbaren Nachweis des Chromogens gestattet. Die zerkleinerten Pflanzen werden mit W. ausgekocht. Durch Zerstörung der Oxydase erhält man mehr oder weniger farblose Chromogenlsgg. Pflanzen, bei denen schon durch die Zerkleinerung das Chromogen zu einem Pigment oxydiert wird, werden derartig behandelt, daß dem kochenden Wasser in nicht zu großer Menge größere Pflanzenteile zugesetzt werden. Die ausgekochten Pflanzen werden dann zerkleinert. Zur Oxydation des Chromogens zu einem Pigment wurden aus Meerrettig dargestellte Peroxydase und ein paar Tropfen 0,5 bis 1%ig. H_2O_2-Lsg. zugesetzt. Zusatz von Na_2CO_3 beschleunigt die Rk. Die Lsg. färbt sich dann sofort dunkelbraun. Stark atmende Organe, wie Blüten und junge Sprossen, enthalten große Mengen des Chromogens, auch Speicherorgane sind reich daran. Eine Liste der untersuchten Pflanzen ist beigefügt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 378—89. 30/7. [5/6.] St. Petersburg. Univ. Pflanzenphysiolog. Inst.)

BRAHM.

W. Palladin, *Über die Bildung der Atmungschromogene in den Pflanzen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (s. vorst. Ref.) versuchte Vf. die Frage aufzuklären, ob und in welcher Weise die B. der Atmungschromogene durch künstliche Kohlehydratzufuhr beeinflußt wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß verschiedene Zuckerarten ein Material darstellen, aus welchem verschiedenartige Atmungschromogene gebildet werden. Auch Glucoside können wahrscheinlich als Material für die Chromogenbildung dienen. Da die aromatischen Spaltungsprodd. der Glucoside bei der Oxydation verschiedene Pigmente liefern, ist es wohl möglich, daß die bei der enzymatischen Spaltung der Glucoside in den Pflanzen entstehenden einfacheren aromatischen Verbb. direkt als Atmungschromogene fungieren. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 389—94. 30/7. [5/6.] St. Petersburg. Univ. Pflanzenphysiol. Inst.)

BRAHM.

Händel, *Über Komplementbindung durch hämolytische Amboceptoren bei 0°.* Die bisher als allgemein giltig angesehene Annahme, daß bei 0° eine Bindung des hämolytischen Komplements an mit Amboceptor beladene Blutkörperchen gesetzmäßig ausbleibt, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Auch bei 0° kann bei Verwendung ausreichender Komplement- und Amboceptormengen eine Verankerung des Komplements auf die Blutkörperchen und selbst Hämolyse eintreten. Durch die starke Agglutination der mit spezifischem Serum beladenen Blutkörperchen wird die Komplementeinw. mechanisch ganz erheblich behindert. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 523—31. Juni.)

PROSKAUER.

F. Neufeld und **Händel**, *Beiträge zur Kenntnis verschiedener blutlösender Gifte, insbesondere des taurocholsauren Natriums und der Seife.* Vff. studierten die zelllösende Wrkg. des taurocholsauren Natriums, der Seife und der Kalilauge im Vergleich zu anderen Blutgiften, sowie die Wrkg. hämolytischer Stoffe auf Lipoide und Eiweißstoffe; insbesondere wurden Verss. darüber angestellt, ob diejenigen Stoffe, die die Stromata, bezw. die Zellhüllen nicht nur durchlässig machen, sondern ganz zerstören, ein besonderes Verhalten gegenüber reinen Lipoiden und reinem Eiweiß zeigen. Lecithin wurde von 10%ig. Lsg. des *taurocholsauren Natriums* gel., nicht aber durch n. Kalilauge und 1%ig. Ölseife. Cholesterinkrystalle wurden weder durch das Taurocholat, noch durch KOH, Seife oder Sapotoxin gel. (Es handelt sich selbstverständlich hier nur um Konzentrationen, wie sie zur Hämolyse nötig sind.) Das Taurocholat erwies sich auch Eiweiß gegenüber auflösend. Aus Emulsionen von Olivenöl in physiologischer NaCl-Lsg. teils mit Lecithin, teils mit

Digitized by Google

Hühnereiweiß wurde durch Zusatz von Natriumtaurocholat das Freiwerden von Fett und die Lsg. von Lecithin und Eiweiß beobachtet; die anderen erwähnten Stoffe taten dies nicht.

Bei abgestuften Mengen von taurocholsaurem Natrium zeigte sich gegenüber Hammel-, Ziegen- und Rinderblut bei starken Konzentrationen des Salzes ein Ausbleiben der Hämolyse, bei geringeren Konzentrationen eine allmähliche Zunahme bis zu einem Optimum. Diese 3 Blutarten nehmen auch insofern eine Sonderstellung ein, als sie sich dem reinen Cobragift gegenüber refraktär verhalten und durch dasselbe erst nach Zusatz von Lecithin gel. werden. Bei anderen Blutarten (Meerschweinchen-, Pferde-, Hühnerblut), die sonst niemals Hemmungserscheinungen zeigen, erhält man das gleiche paradoxe Phänomen, wenn man sie statt in NaCl-Lsg. in isotonischer (7,8%iger) Rohrzuckerlsg. aufschwemmt.

Das taurocholsaure Natrium und eine Reihe von Blutgiften haben die Eigenschaft, Komplement zu binden; dies ist jedoch nicht bei allen Blutgiften der Fall; es hängt das offenbar davon ab, an welche Stoffe des Stromas, bezw. Serums das betreffende Gift gebunden wird. Bei dem sehr starken Blutgifte, dem Sapotoxin, findet die Bindung im Serum durch das Cholesterin statt, wobei keine Komplementablenkung eintritt. — Vff. gehen auf die Erscheinung der Auflösung von frisch gezüchteten und virulenten Pneumokokken durch gallensaure Salze und Taurocholsäure ein und berichten über die „Phagocytose von emulgierten Fetttröpfchen und ihre Beeinflussung durch spezifische Antisera". (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 572—84. Juni.) PROSKAUER.

Waichi Hirokawa, *Über den osmotischen Druck des Nierenparenchyms.* Der osmotische Druck der Nierenrinde und des Nierenmarkes verschiedener Tiere (Schwein, Rind, Kaninchen, Katze) wurde ermittelt, indem man die Organstücke in NaCl-Lsg. verschiedener Konzentration legte. Diejenige Lsg., in der keine Gewichtszunahme erfolgte, wurde als isotonisch betrachtet. Die durch postmortale Quellung erfolgte Änderung des physikalisch-chemischen Verhaltens wurde vermieden, indem die Organstücke nur $^1/_2$ Stunde in der Lsg. gehalten wurden. Der osmotische Druck der Nierenrinde aller untersuchten Tierarten ist sehr konstant u. entspricht demjenigen einer 1—2%igen NaCl-Lsg. Er ist unabhängig von der Konzentration des ausgeschiedenen Harns und erreicht selbst dann keinen höheren Wert, wenn der osmotische Druck des Nierensekrets sich bis zu demjenigen einer 5—10%igen NaCl-Lsg. erhebt. Der osmotische Druck des Nierenmarks dagegen ist wechselnd und unter normalen Verhältnissen fast immer wesentlich höher als derjenige der Rinde, u. zwar um so höher je konzentrierterer der ausgeschiedene Harn wird. Erzielt man jedoch durch Infusion von W. oder Salzlsg. einen verdünnten Harn, so gelingt es, den osmotischen Druck des Nierenmarks bis auf das Niveau desjenigen der Rinde zurückzuführen. Daraus folgt, daß der hohe osmotische Druck des Nierenmarks nicht etwa den secernierenden Zellen als solchen, vielmehr dem in den Harnkanälchen enthaltenen Harne eigentümlich ist. Die molekulare Konzentration des Harns erhebt sich, so lange er innerhalb der gewundenen Nierenkanälchen verweilt, bei keiner der beobachteten Tierspezies über das $1^1/_2$—2fache der molekularen Konzentration des Blutes. Einen hohen osmotischen Druck, der bis zu einem vielfachen des Blutwertes ansteigen kann, erlangt der Harn erst beim Passieren des Röhrensystems des Nierenmarks. Diese Erhöhung erklärt sich am besten aus der Annahme einer im Nierenmark erfolgenden Rückresorption des W. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 458—78. Juni. Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Jochmann und **G. Lockemann**, *Darstellung und Eigenschaften des proteolytischen Leukocytenfermentes.* Aus normalem, menschlichen Knochenmark, aus Milz

Digitized by Google

und aus Eiter wurde durch 1—2tägige Autolyse bei 55° ein *proteolytisches Leukocytenferment* freigemacht. Mit einem Gemisch von A. + Ä. wurden die fettartigen Bestandteile herausgelöst u. der Rückstand mit Glycerin extrahiert. Der Glycerinextrakt lieferte beim Eingießen in A. + Ä. einen weißlichen Nd., der beim Trocknen auf Ton in ein gelbbraunes hygroskopisches Pulver übergeht. Dieses liefert beim Lösen in W. u. in physiologischer NaCl-Lsg. proteolytisch wirksame Lsgg. Caolin wird in gleicher Weise wie durch Pankreasferment abgebaut. In wss. Lsg. wird das Ferment bei 70—75° zerstört, im Trockenzustand etwa bei 85—95°. Durch $^1/_{10}$-n. HCl, $^1/_1$-n. Oxalsäure, $^1/_1$-n. KOH, 10% $HgCl_2$ wird die Fermenttätigkeit nur wenig beeinträchtigt. Gegen Fomaldehyd ist das Ferment im Eiter sehr resistent, in reiner wss. Lsg. wird es durch 10%ige Lsg. stark gehemmt. Aus Ödemflüssigkeit wurde durch Fällen mit A., Extrahieren mit Glycerin u. nochmalige Alkoholfällung ein Antitrypsin gegen Leukocytenferment isoliert. Dieses hemmt die Verdauungswirkung des Leukocytenferments und die des Pankreatins. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 449—57. Juni. Berlin. K. Inst. f. Infektionskrankheiten u. Infektionsabt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und **O. Loewi**, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie des autonomen Nervensystems. I. Mitteilung über die Wirkung der Nitrite und des Atropins.* Vff. prüften, ob sich die funktionell verschiedenen Nerven des vegetativen Systems autonomer und sympathischer Herkunft chemisch, d. i. durch ihr Verhalten gegenüber Giften, differenzieren ließen. Die Nitrite, in Dosen von 100—200 mg ins Blut injiziert, waren ohne jeglichen Einfluß auf den Erfolg der Reizung aller von den Vff. untersuchten sympathischen, sowie aller fördernden autonomen Nervenfasern. Dagegen wird der Erfolg der Reizung sämtlicher untersuchter, autonomer, hemmender Fasern vorübergehend (Penisgefäße, Cardia) oder dauernd (Zungengefäße, Speicheldrüsengefäße, Retraktor, Erektionsmechanismus, Nickhaut, Blasensphinkter) aufgehoben. Die Nitrite wären somit ein Mittel zur selektiven Unterbrechung automer hemmender Nervenimpulse. Der Reizerfolg sympatisch hemmender u. fördernder Nerven, sowie der Reizerfolg autonom hemmender Nerven bleibt in der Regel durch Atropin unbeeinflußt. Hingegen zeigt sich die Atropinwirkung fast regelmäßig in einer Hemmung des Reizerfolges autonom fördernder Nerven. Man hat somit in den Nitriten ein Mittel zur selektiven Unterbrechung autonomer hemmender Nervenimpulse, sowie im Atropin ein Mittel zur isolierten Lähmung autonomer, fördernder Nerven. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 34—56. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und **O. Loewi**, *Über vasokonstriktorische Fasern in der Chorda tympani.* Bei der Reizung der Chorda tympani findet normalerweise infolge des Vorhandenseins vasodilatatorischer Nervenfasern in den Gefäßen der Parotis Vasodilatation statt. Wird dieser Reizeffekt gemessen durch den Blutausfluß aus der Speicheldrüse, so kann gezeigt werden, daß nach intravenöser Eingabe von Nitrit die Chordareizung nicht von Gefäßdilatation gefolgt wird. In den meisten Fällen findet sogar im Gegenteil Vasokonstriktion statt. Diese erfolgt auf Grund des Vorhandenseins cranial-autonomer Nervenfasern, die als Vasokonstriktoren wirken. Durch die Nitriteingabe werden die Vasodilatatoren gehemmt (vgl. obiges Ref.) u. die Vasokonstriktoren können ihren Einfluß geltend machen. Werden die Konstriktoren durch Atropininjektion gelähmt, so wird der vasokonstriktorische Effekt der Chordareizung aufgehoben. Umgekehrt bewirkt Pilocarpin eine Steigerung der Vasokontraktion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 64—70. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Digitized by Google

O. Porges und E. Přibram, *Über den Einfluß des Calciums auf die Diurese.* $CaCl_2$ in die Blutbahn gebracht, ist vermöge seiner Salswrkg. ein Diuretikum. Die Stärke seiner Wrkg. tritt regelmäßig in Erscheinung, wofern nicht Gaben gereicht werden, die infolge der allgemeinen Zirkulationswirkung des Ca eine Blutdrucksenkung bewirken. Nur auf diese ist die unter Umständen zu beobachtende Diuresehemmung zu beziehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 30—33. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

D. Jonescu und O. Loewi, *Über eine spezifische Nierenwirkung der Digitaliskörper.* Durch kleine Dosen 0,025—0,5 mg Strophantin und Digalen wurde beim Kaninchen eine sehr starke Diurese hervorgerufen, ohne daß gleichzeitig gesteigerte Herztätigkeit eingriff. Die diuretische Wrkg. war hier also nicht bedingt durch eine etwaige Herzwirkung. Durch oncometrische Messung des Nierenvolumens wurde bewiesen, daß mit der Diurese eine durch Erweiterung der Nierengefäße bewirkte Vergrößerung des Nierenvolumens stattfindet. Diese Gefäßdilation ist die Folge einer direkten Einw. der Digitaliskörper auf die Nierengefäße. Auch am Hunde konnte diese spezifisch diuretische Wrkg. der Digitalispräparate nachgewiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 71—82. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

W. Wedemann, *Toxikologische Versuche mit Atoxyl an zahmen Ratten.* Das Gesamtergebnis der Verss. geht dahin, daß in der Leber, Niere u. dem Blut nach Injektion von Atoxyl bei Ratten As nachweisbar ist, während das Gehirn und die Milz nur ausnahmsweise (und nach sehr großen Dosen) Spuren von As enthalten. Der Urin ist nach 6 Stdn., der Kot nach ca. 12 Stdn. As-haltig. Die Ausscheidung dauert 5—8 Tage. Die Resultate decken sich nicht vollständig mit denen von F. BLUMENTHAL u. E. JACOBY (Med. Klin. **1907**. Nr. 45), sowie von CRONER und SELIGMANN (Dtsch. Med. Wochenschr. **25**.) (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 585 bis 594. Juni.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. C. Schroeder und W. E. Cotton, *Tuberkelbasillen in der Butter. Vorkommen, Lebensfähigkeit und Bedeutung.* Die in der Milch vorhandenen Tuberkelbasillen steigen mit dem Rahm in die Höhe u. sinken mit dem Caseinsediment zu Boden; es findet mithin im Rahm und Bodensatz eine relative Anreicherung der Tuberkelbasillen statt, so daß beide mehr davon enthalten, als die Magermilch im gleichen Volumen. — In gewöhnlicher gesalzener Butter bleiben die Basillen lange am Leben u. virulent; Vff. konnten noch 99 Tage nach der Impfung in der Butter virulente Basillen nachweisen. Die Butter scheint kein „Salz" zu enthalten, das die Lebensfähigkeit und Virulenz der Tuberkelbasillen beeinträchtigt. Die keimtötende Wrkg. des Kochsalzes, speziell in der Menge, in der es in der Handelsbutter vorzukommen pflegt, ist eine außerordentlich geringe, u. ferner ist es nicht gleichmäßig in der Butter verteilt, so daß nicht alle in dem Fett enthaltenen Tuberkelbasillen der Wrkg. des NaCl ausgesetzt sind. — Dann schützt auch die Umhüllung mit Fett die Tuberkelbasillen vor dem keimtötenden Einfluß des Sonnenlichts und vor Austrocknung.

Da nach den Vff. die Tuberkelbasillen des Typus bovinus für Menschen ebenfalls sehr gefährlich sind, u. da die Vff. ferner den Anschauungen von BEHRINGS über die alimentäre Phthysiogenese in allen Punkten beitreten, dagegen die Infektion auf dem Inhalationswege ablehnen, so verlangen sie als prophylaktische Maßnahmen

Digitized by Google

gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter Ausmerzung aller tuberkulösen Kühe, Überwachung der Rahmfabrikation u. Pasteurisieren jedes nicht absolut einwandfreien Rahmes vor der Butterung. (U. S. Department of Agric. Circular 127. 3—23. 4/4. Washington. Bureau of animal industry.) PROSKAUER.

Moussu und **Goupil**, *Über die immunisierende Wirkung der chlorierten Derivate von Bakterien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 1359 u. 146. 44; C. 1908. I. 752 u. 877). Schwach chlorierte Kulturen von *Tuberkelbazillen* werden nach der Neutralisation ihrer Acidität Hunden und Kaninchen injiziert. Sie sind leicht phagocytabel, verursachen in großen Dosen tödliche toxische Wrkgg., bei geringeren Quantitäten eine spezielle Form von Pneumonie. Gegen experimentelle Tuberkulose kann man durch Injektion einer solchen schwach chlorierten Bakterienkultur eine mindestens ebenso intensive immunisierende Wrkg. erzielen, als mit anderen bisher bekannten Impfverfahren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 87—89. [6/7.*] 1908.) GUGGENHEIM.

G. Bredemann, *Regeneration der Fähigkeit zur Assimilation von freiem Stickstoff des Bacillus amylobacter A. M. et Bredemann und des zu dieser Species gehörenden, bisher als Granulobacter, Clostridium etc. bezeichneten anaeroben Bakterien.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der eingehenden Unters. der als Amylobacter Granulobacter, Clostridium bezeichneten Formen suchte Vf. nachzuweisen, wie weit solche sich ähnelnde Spezies in der Natur vorkämen. Es ergab sich, daß dieselben identisch sind u. zu der Spezies Bac. amylobacter A. M. et Bredemann zusammengefaßt werden müssen. Durch die scharf durchgeführte, vergleichende Unters. sehr vieler unter verschiedenen Umständen erwachsenen Stämmen einer Spezies wurde der exakte Beweis erbracht, daß die Variationsfähigkeit einer Bakterienspezies nicht größer zu sein braucht, als die einer höheren Pflanzenspezies. Ferner ist bewiesen, daß eine Bakterienspezies über die ganze Erde verbreitet sein kann, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die Bakterienflora der verschiedenen Gegenden doch nicht eine so große Mannigfaltigkeit an Spezies aufzuweisen braucht, als bisher angenommen wurde. Vf. konnte des weiteren nachweisen, daß das Stickstoffbindungsvermögen bei allen Stämmen gleich leicht durchzuführen war, auch bei demjenigen Spezies, für die bislang eine Fähigkeit der Assimilation des freien N noch nicht festgestellt war. Zur Regeneration erwies sich die Kultur auf Erde enthaltenden Substraten als besonders günstiges Mittel. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a. 362—67. 30/7. [4/6.].) BRAHM.

C. Lubenau, *Zur Säurebildung der Diphtheriebazillen.* In gewöhnlicher zuckerhaltiger Nährbouillon bilden Diphtheriebazillen, wie Diphtherie ähnliche, S., unabhängig von der Ausgangsrk. der Bouillon; die Säurebildung beruht auf Spaltung der Kohlehydrate. In einer kohlehydratfreien Nährbouillon bilden die Diphtheriebakterien Alkali; diese letztere B. findet aber nur bei Zutritt von O statt, bei anaerobem Wachstum wird auch in kohlehydratfreier Bouillon S. erzeugt. Diphtherieähnliche Bakterien bilden keine nennenswerten Mengen von Alkali, sondern lassen eine kohlehydratfreie Bouillon unverändert. Werden die Eiweißkörper der Bouillon durch Colibakterien zuerst abgebaut, so produzieren die Diphtheriebazillen trotz Abwesenheit von Kohlehydraten S. auch bei O-Zutritt. Diese Säurebildung — sowie die in kohlehydratfreier Bouillon (48 Stdn. vergoren) bei anaerobem Wachstum — scheint auf dem Umsatz der Eiweißkörper zu beruhen. Am reichlichsten bilden die Diphtheriebazillen aus Traubenzucker u. Dextrin S., dann folgen Maltose u. Lävulose; aus Lactose und Saccharose ist die Säurebildung sehr gering. Die diphtherieähnlichen Stämme sind im ganzen schwächere Säurebildner als die echten Diphtheriebakterien, jedoch nähern sich die Säurewerte, die von ersteren aus Lactose und Saccharose z. B. erzeugt wurden, denen von den echten Diphtheriebazillen aus diesen

Digitized by Google

Zuckerarten gebildeten Mengen von S. u. können letztere sogar etwas übersteigen. Durch Glycerinzusatz wird die Energie der Säurebildung durch die Diphtheriebasillen in den ersten Tagen gesteigert, diejenige, durch die diphtherieähnlichen Stämme stieg in den ersten Tagen nicht im gleichen Maße, nahm aber späterhin zu, was hinwiederum bei den Diphtheriestämmen in erheblicher Weise nicht zu bemerken war. Eine ähnliche Wrkg. wie durch Glycerinzusatz erzielt man mit stärkeren Konzentrationen der Kohlehydrate (2, 4 u. mehr %). Dagegen steigt die Säuremenge, absolut genommen, keineswegs in demselben Grade, wie die Konzentration des Zuckers zunimmt. (Arch. f. Hyg. 66. 305—35. Berlin. Landesversicherungsanst. Berlin u. Hyg. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hans Schneider, *Über den Desinfektionswert der drei Kresolisomeren in Gemischen mit Seife.* Veranlassung zu den Unterss. gab der preußische Ministerialerlaß vom 19/10. 1907 (Ztschr. f. Medizin.-Beamte 1908. Nr. 2; C. 1908. I. 662), dessen Voraussetzungen, die zur Einführung der neuen Kresolseife geführt haben, durch die experimentellen Unterlagen nicht ausreichend gestützt erscheinen. Vf. begründet zunächst diese Ansicht u. kommt auf die von HERZOG u. EMDE vertretene Anschauung der Minderwertigkeit von o-Kresol gegenüber p-Kresol zurück (Apoth.-Ztg. 22. 104; C. 1907. I. 1067), welche sich nicht aufrecht erhalten läßt. Unterss. über den Desinfektionswert der drei isomeren reinen Kresole u. von Kresolgemischen aus reinen Kresolen bei Ggw. einer fettsäurereichen Leinölseife haben gezeigt, daß Unterschiede von praktischer Bedeutung zwischen den einzelnen Kresolen hinsichtlich ihrer bakteriziden Wirksamkeit nicht bestehen, und daß Gemische der Kresolisomeren gleichmäßiger und etwas besser, als die einzelnen Kresole wirken. Einem sorgfältig ausgewählten technischen *Trikresol* ist der Vorzug vor den reinen Kresolen zu geben; diese Tatsache ist geeignet, die durchgehends festgestellte bessere Wrkg. von Lysol im Vergleich zur Kresolseife des Erlasses zu erklären. Neuere Prüfungen des *Lysols* haben wiederum gezeigt, daß dasselbe der neuen Kresolseife des Erlasses überlegen ist.

Bei der Ausarbeitung einer neuen, genauen *Prüfungsvorschrift für technisches Trikresol* müßten folgende Punkte berücksichtigt werden: 1. Festsetzung der Siedepunktsgrenzen, die ungefähr zwischen 189—204° liegen müßten (Kp. von o-Kresol 190,8, von m-Kresol 202,8°), — 2. möglichst vollständige Abwesenheit der desinfektorisch erheblich minderwertigen Carbolsäure, — 3. Beschränkung der sonstigen Verunreinigungen auf einen gewissen Mindestgehalt. (Arch. f. Hyg. 67. 1—34. Juli.) PROSKAUER.

Uhlenhuth und **Xylander**, *Antiformin, ein bakterienauflösendes Desinfektionsmittel.* Antiformin ist eine Mischung von Alkalihypochlorit und Alkalihydrat; bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ließ sich darin ein Alkaligehalt von 7,5% (NaOH) feststellen. Das Präparat wird von der Firma KNORR in Berlin mit 50 Pfennig pro l in den Handel gebracht. Eine 2—5%ige Lsg. tötete die meisten Infektionserreger schon nach 2½—5 Min., Milzbrandsporen von 4½ Min. Resistens gegen strömenden Wasserdampf erlagen aber selbst in 10%igen Antiforminlagg. noch nicht nach 12stdg. Einw. Der Zusatz von Alkalihydrat erhöht nicht nur die Haltbarkeit, sondern auch die desinfizierende Kraft des Hypochlorits. Das Mittel eignet sich ferner zur Desinfektion eiweißhaltiger Medien, in denen andere Desinfektionsmittel Ndd. erzeugen und dadurch mehr oder minder unwirksam werden. Durch die Kombination von Hypochlorit mit Alkali hat das Präparat die Eigenschaft, sämtliche Bakterien in wss. Aufschwemmungen aufzulösen; ausgenommen

Digitized by Google

sind Milzbrandsporen, Tuberkelbazillen und andere säurefeste Stäbchen, die sich selbst in 15—20%igen Lsgg. erhielten. Diese Tatsache läßt sich zur direkten Züchtung von Tuberkelbazillen aus Sputum oder Fäkalien verwerten. — Zur *Sterilisierung von W.* eignet sich Antiformin nicht, denn selbst nach der Neutralisation des überschüssigen Hypochlorits hinterbleibt dem W. ein schlechter Geschmack. — Zur *Desinfektion von Faeces* u. Urin ist Antiformin sehr geeignet, doch ist es hierbei angezeigt, nach dem erfolgten Auflösen der etwa stark alkal. reagierenden Kotmassen HCl zuzusetzen, um so hinterher durch Chlorentw. alle noch lebensfähig gebliebenen Bakterien zu vernichten; dagegen soll man bei zu stark sauren Koturinmischungen zunächst eine schwach alkal. Rk. herbeiführen. Das Antiformin empfiehlt sich außerdem zur *Desodorierung von Abwässern etc.*

Gifte, und zwar echte Toxine (Diphtherie-, Schlangengift), sowie Endotoxine werden durch verhältnismäßig schwache Lsgg. von Antiformin vollständig zerstört. Vff. zeigten an einzelnen Beispielen, daß die Auflösungen der Bakterien im Antiformin unter bestimmten Versuchsanordnungen zu Zwecken der Immunisierung zu verwerten sind. Weitere Mitteilungen folgen.

Protozoen, wie Spirochaeten und Trypanosomen werden von Antiformin glatt gelöst. (Berl. klin. Wchschr. **45**. Nr. 29. Berlin. Kaiserl. Gesundheitsamt. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

O. Porges und **E. Přibram**, *Zur Kenntnis der chemischen Vorgänge bei der Phosphorvergiftung.* Vff. untersuchten den Eiweißumsatz in der Leber von mit Phosphor vergifteten Tieren. Die eben dem Tiere entnommene Phosphorleber zeigte sich relativ eiweißärmer als die normale Leber. Die autolytische Eiweißspaltung in Phosphorlebern ist gegenüber der Autolyse in normalen Lebern wesentlich vermehrt. Eine Steigerung der Desamidierung (B. von mit HCl abspaltbarem N aus mit HCl nicht abspaltbarem N) findet nicht statt. Die B. von mit HCl abspaltbarem N aus mit HCl nicht abspaltbarem N ist sowohl in der normalen, wie in der P-Leber sehr geringfügig und nötigt nicht zur Annahme eines desamidierenden Ferments. Sie kann vielmehr durch die Wrkg. der Arginase, bezw. der Guanase und Adenase erklärt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 20—29. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

A. Beythien, *Über den Wassergehalt der Margarine.* In Übereinstimmung mit REINSCH (Berichte des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für 1906 und 1907) und BUTTENBERG (s. nachfolgendes Ref.) hat auch Vf. festgestellt, daß der Wassergehalt der Margarine immer höher geworden ist. Es wurden zahlreiche Proben mit 13—15% W., in vereinzelten Fällen sogar solche mit 16—23% W. angetroffen. Der durchschnittliche Wassergehalt von 110 Margarineproben betrug 12,24%. Vf. schlägt deshalb zur Erzielung eines gleichmäßigen Vorgehens seitens der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle vor, zu fordern, daß der Wasser- und Fettgehalt der als Ersatzmittel für Butter bestimmten Margarine (Streichmargarine) den für Butter erlassenen gesetzlichen Vorschriften entsprechen müsse. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 46—48. 15/7. [30/5.*] Dresden.) RÜHLE.

P. Buttenberg, *Der Wassergehalt der Margarine im Jahre 1907.* Frühere Unterss. hierüber (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 542; C. **1907**. II. 87) sind auch 1907 fortgesetzt worden. Von 222 Margarineproben enthielten 171 unter, 51 über 16% W.; der Wassergehalt betrug im Mittel 14,75%; als niedrigster Wert hierfür wurden 7,18%, als höchster 21,00% gefunden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 48—50. 15/7. [30/5.*] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Digitized by Google

J. Lewkowitsch, *Ochoco-Fett.* Aus dem Endosperm von Scyphocephalium ochocoa, einer Myristicacee, erhaltene Öl (aus den ganzen Früchten erhält man nur dunkle, stark färbende Öle) hatte folgende Eigenschaften: Farbe weiß, D_{4}^{99}. 0,8899, VZ. 238,5, Jodzahl 1,72, RMZ. 0,65. Unl., flüchtige Säuren verbrauchten 4,0 ccm $^1/_{10}$-n. KOH, F. 45—48°, Unverseifbares 0,37%, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 221,9. Danach besteht dieses Öl aus etwa 98% Myristin u. 2% Olein. (The Analyst **33**. 313—15. August. [3/6.*].) DITTRICH.

Ragnar Berg, *Zur Chemie des Bienenwachses.* I. Schwer verseifbare Anteile im Bienenwachs. Infolge der Streitfrage über die Verseifung des Bienenwachses (vgl. BUCHNER, Chem.-Ztg. **31**. 1085; C. **1907**. II. 1990) hat Vf. solches auf Ggw. von Cholesterinestern untersucht; diese sind vorhanden. Die Menge der isolierten Cholesterinalkohole betrug 0,320% des Wachses; über die an sie gebundenen SS. läßt sich Sicheres nicht sagen. Sowohl gebleichtes wie ungebleichtes Wachs enthält wenigstens 0,6% Cholesterinester, die schwer verseifbar sind und hohe VZ. besitzen. Zur genauen Best. letzterer muß das Wachs demnach längere Zeit mit der Lauge gekocht werden. — II. Die alkohollöslichen freien Säuren im Bienenwachs. Sie bestehen zum geringsten Teile aus Cerotinsäure, zumeist aus noch unbekannten SS., zu denen bei gebleichtem Wachs noch Palmitinsäure treten kann. — III. Folgerungen aus vorstehenden Versuchen. Gelbes Bienenwachs enthält Aromatica und gelbe Farbstoffe, die bei Zimmertemp. fast alle in A. von 80 Gew.-% l., in PAe. unl. sind und beim chemischen Bleichen zerstört u. in PAe. l. Stoffe übergeführt werden. Als Alkoholbasis der esterartigen Geruchstoffe kommt teilweise ein Cholesterinkörper, als SS., Essig-, Butter-, Valeriansäure und eine ungesättigte, fl. S. Die Schwerverseifbarkeit des Bienenwachses ist vielleicht auch zum Teil auf die Ggw. von Lactonen zurückzuführen. — IV. Der Nachweis geringer Mengen Stearin, bezw. Stearinsäure im Bienenwachs. Vf. gibt ein Verf. hierfür an und erläutert es an einem Beispiele. (Chem.-Ztg. **32**. 777—80. 15/8.) RÜHLE.

Constantin Gorini, *Studien über die rationelle Herstellung des italienischen Granakäses. Hygienische Behandlung der Milch und Anwendung von Reinkulturen.* Zweiter Bericht. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt **2**. 78.) Vf. bespricht kurz unter Verweisung auf seine verschiedenen Arbeiten die Ursachen der Granakäsefehler und die Erreger der Granakäsereifung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **14**. II. 396; C. **1905**. II. 1813), sowie sein Verf. der Verwendung von Reinkulturen und rationellen Vorgehens während der ganzen Dauer der Herst. der Käse (vgl. Vf. S. 89). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4**. 241—50. Juni. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RÜHLE.

W. A. Schmidt, *Woraus besteht „Fleischsaft Puro?"* In Übereinstimmung mit anderen Untersuchern (vgl. Münch. med. Wchschr. **55**. 900. 902; C. **1908**. I. 1901. 1902) kommt Vf. mittels biologischer und chemischer Untersuchungsverfahren zu dem Schlusse, daß Puro aus Fleischextrakt und natürlichem (genuinem) Eiweiß zusammengesetzt ist; das im Puro vorhandene natürliche Eiweiß ist weder Rindermuskel- noch Rinderbluteiweiß, noch ist es Muskel- oder Bluteiweiß irgend einer anderen Tierart, sondern Hühnereiweiß. (Med. Klin. **1908**. Nr. 21. [30/4.] Kairo, Government School of Medicine.) PROSKAUER.

P. Buttenberg, *Über die Herstellung von borsäurefreien Krabbenkonserven.* Bericht über die wirtschaftlichen Verhältnisse der Krabbenfischerei, die bisherige Art der Herst. von Krabbenkonserven unter Verwendung von Borsäure und über Vers.

Digitized by Google

zur Ausarbeitung eines Verf. ohne Verwendung von Borsäure. Als einzig brauchbares Verf. zur Gewinnung steriler Ware, ohne das Krabbenfleisch einer zu weitgehenden Veränderung zu unterwerfen, hat sich die fraktionierte Sterilisation nach Zusatz von 5% NaCl erwiesen. Unbedingt erforderlich für das Arbeiten ohne Borsäure ist Schnelligkeit und Sauberkeit bei der Herst. der Konserven. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 92—109. 15/7. [30/5.*] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

G. Rupp, *Über das Vorkommen von Arsen in Marmeladen.* Vf. konnte nach dem Verf. von FRESENIUS u. v. BABO und der Herst. der Schmelze nach MEYER im MARSHschen App. minimale Spuren von As in 15 Marmeladeproben nachweisen, während in den gleichen Proben nach der „Anleitung für die Unters. von Farben, Gespinnsten u. Geweben (II. Fruchtgelees etc.) auf Arsen u. Zinn" vom 10/4. 1888 kein As gefunden wurde. Der Arsengehalt der untersuchten Marmeladen dürfte auf die Verwendung von Stärkesirup, den sie sämtlich enthielten, bei ihrer Herst. zurückzuführen sein. So geringe Mengen As, wie hier in Marmeladen gefunden wurden, können nicht gesundheitsschädlich wirken; doch empfiehlt es sich, dem Arsengehalt der Marmeladen einige Aufmerksamkeit zu schenken. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 40—43. 15/7. [29/5.*] Karlsruhe.) RÜHLE.

A. Beythien, *Über die Kennzeichnung von Marmeladen, Fruchtsäften und anderen Obstkonserven.* (Bericht über die gemeinschaftliche Beratung von Mitgliedern der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit Vertretern der Industrie.) Vf. begründet die einzelnen Leitsätze, die bei dieser gemeinschaftlichen Beratung aufgestellt worden sind. Sie betreffen grundsätzliche Entscheidungen über die Bezeichnung verschiedener Obsterzeugnisse, insbesondere der Marmeladen, und über die Zulässigkeit der Verwendung verschiedener Stoffe bei ihrer Herst. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 77—86. 15/7. [30/5.*] Dresden.) RÜHLE.

F. Härtel, *Über Marmeladen.* Begründung eigener Leitsätze für die Beurteilung von Marmeladen und kritische Betrachtung der von BEYTHIEN (vgl. vorsteh. Ref.) vertretenen Leitsätze (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **15**. 462; C. **1908**. I. 1949). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 86—90. 15/7. [30/5.*] Leipzig.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

F. Bordas, *Die Radiographie in der gerichtlichen Medizin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 885—87. 942—43; C. **1908**. I. 282.) Die radiographische Unters. ist bei der Entscheidung, ob die Lungen Neugeborener schon geatmet haben, der hydrostatischen Methode nachzustellen. Sie kann in der gerichtlichen Medizin nur zur Bestätigung der mit der hydrostatischen Prüfung erhaltenen Resultate verwendet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1170—72. [1/6.*].) GUGGENHEIM.

O. Loewi und **E. Neubauer**, *Über Phlorrhizindiurese und über die Beeinflussung der Phlorrhizinzuckerausscheidung durch Diuretica.* Die durch Phlorrhizin hervorgerufene Diurese hat keinen Einfluß auf die NaCl-Ausscheidung. Eine Hemmung der NaCl-Ausscheidung, wie sie BIBERFELD (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **112**. 398; C. **1906**. I. 486) annimmt, findet nicht statt. Wird die Diurese durch $NaNO_3$-Injektion vermehrt, so findet keine entsprechende Steigerung der Phlorrhizin-

Digitized by Google

glucosurie statt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 57—63. 19/6. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

O. Loewi, *Über eine neue Funktion des Pankreas und ihre Beziehung zum Diabetes mellitus.* Die Unterss. des Vfs. gehen von der Annahme aus, die gesteigerte Glykogenumwandlung nach Pankreasexstirpation sei Folge des Ausfalles vom Pankreas ausgehender regulierender Hemmungen autonomer und sympathischer Nerven. Daß solche vom Pankreas durch innere Sekretion bewirkte Erregbarkeitshemmungen vorhanden sind, wurde mittels der Wrkg. des Adrenalins auf den Dilatator pupillae nachgewiesen. Am normalen Auge von Katzen und Hunden tritt nämlich nach Adrenalininstallation keine Mydriasis ein. Nach der Exstirpation des Pankreas war aber die Adrenalinempfindlichkeit infolge Lähmung des Hemmungsapparates derart erhöht, daß schon einmalige Einträufelung weniger Tropfen einer 1‰ig. Lsg. genügte, um Mydriasis hervorzurufen. Das Auftreten der Adrenalinerweiterung ist nicht die Folge des Wegfalles der äußeren Sekretion des Pankreas, da bei bestehender innerer u. unterdrückter äußerer Sekretion (Exstirpation der Nebenausführgänge und Ableitung des Hauptausführganges nach außen) die Adrenalinerweiterung nicht auftrat. Pankreatogener Diabetes kann existieren, ohne daß die Adrenalinreaktion positiv zu sein braucht. Das Auftreten des Diabetes und der Augenreaktion scheint also unabhängig voneinander zu bestehen und nicht durch den Wegfall der gleichen Hemmungswirkung bedingt zu sein. Auch beim Menschen trat bei bestehendem pankreatogenen Diabetes die Adrenalinwirkung nicht immer auf. Was die diagnostische Bewertung dieser Rk. anbetrifft, kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Der positive Ausfall der Adrenalinreaktion ist, wofern er nicht vielleicht Ausdruck für eine auch sonst diagnostizierbare Erregbarkeitssteigerung des Sympathikus (Hyperthyreoidosis, BASEDOW) ist, charakteristisch für das Bestehen einer Pankreasaffektion. Tritt er bei Diabetikern ein, so hat man sonach mit aller Wahrscheinlichkeit den Diabetes als Pankreasdiabetes aufzufassen. Andererseits beweist sein Fehlen beim Diabetes nichts gegen seinen pankreatogenen Ursprung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 59. 83—94. 19/6. Wien. Pharmakolog. Inst.) GUGGENHEIM.

Paul Salmon, *Das Acetylatoxyl in der Schlafkrankheit.* Durch einige Tierverss. (Huhn, Ratte, Affe, Meerschweinchen) wird für das Acetylatoxyl in Gestalt des *Na-Salzes der Acetyl-p-aminophenylarsensäure* eine entschiedene Wrkg. gegen Trypanosoma gambiensis konstatiert. Die für das acetylierte Prod. anwendbaren Dosen sind 4 mal stärker als für reines Atoxyl. Ob diese verminderte Toxicidität sich auch beim Menschen findet, wurde nicht erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1342—43. [22/6.*].) GUGGENHEIM.

Koloman Bauer, *Der chemische Nachweis der degenerativen Nervenkrankheiten.* Nach der Methode von FILIPPO DE FILIPPI (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 433) gelang es, im Harn Trimethylamin nachzuweisen und durch das Pt-Chloriddoppelsalz zu identifizieren. Die neben der tertiären Base noch anwesenden primären und sekundären Amine, sowie geringe Mengen Ammoniak wurden vor der letzten Dest. mit NaOBr vollständig zerstört. Gesteigerter Lecithinzerfall im Organismus verursacht eine Zunahme der Trimethylaminausscheidung. Ebenso scheint gesteigerte körperliche Tätigkeit und Genuß von alkoh. Getränk die Trimethylaminausscheidung zu vermehren. Die von einem gesunden Menschen täglich ausgeschiedene Menge Trimethylamin beträgt bei gemischter Kost 18—26 mg. Bei Tabes ist die Durchschnittsmenge 51, bei Myelitis 59 und bei Paralysis progressiva 37 mg. In der Cerebrospinalflüssigkeit von Paralytikern konnte nach verschiedenen Methoden kein

Digitized by Google

Trimethylamin gefunden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 502—14. Juni. Budapest. Lab. der chem. Landesanstalt.) GUGGENHEIM.

Eduard Pflüger, *Über die durch Resektion des Duodenums bedingten Glykosurien.* (Cf. S. 342 und PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **121**. 358; C. **1908**. I. 1195.) Exstirpation des Duodenums an Hunden nach DE RENZI u. REALE führte in keiner der drei Versuchsreihen, die sich über 4 Wochen und länger ausdehnten, zu einer dauernden Glykosurie. In einer Versuchsreihe fehlte jede Spur von Glykosurie, die in den anderen beobachteten waren an Stärke weit zurück geblieben hinter den von DE RENZI u. REALE beschriebenen und zeigten periodisch auftretende Exacerbationen, die durch zuckerfreie Zwischenräume geschieden waren. Die Assimilationsgrenze für Dextrose (15,4 g, 9,0 g, 16,0 g pro kg Hund) sind außerordentlich größer als die von F. HOFMEISTER bei gesunden Hunden gefundenen. Die Erklärung, nebst individuellen Verhältnissen, liegt vielleicht darin, daß bei HOFMEISTER der zu resorbierende Zucker in wss. Lsg., bei Vf. eingebacken in Fleischbrei verabreicht wurde. Zum Schluß weist Vf. die von EICHLER u. SILBERGLEIT (Berl. klin. Wchschr. **1908**. 1172) geäußerten Ansichten über die Natur des von ihnen beobachteten Diabetes nach Ätzung oder Verschorfung der Schleimhaut des Darmes als bis jetzt unberechtigt zurück. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 1—28. 5/8. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Leopold Bleibtreu, *Über Beziehung von Fettgewebsnekrosen und Arteriosklerose zum Diabetes mellitus. (Ein Beitrag zur Lehre vom Diabetes mellitus.)* Vf. berichtet über einen Fall mit nekrotischen Herden auf der Pleura diaphragmatica u. costalis ohne auffällige Veränderungen in der Drüsensubstanz des Pankreas, verbunden mit einem schweren Diabetes. Unter den neuerlich von PFLÜGER entwickelten Gesichtspunkten über die Entstehung des Diabetes beansprucht der Fall erhöhtes Interesse. Auch der Arteriosklerose der in Frage kommenden Gefäße, bezw. der Schädigung der nervösen Elemente durch die von der Gefäßveränderung veranlaßten Bindegewebswucherung muß eine ätiologische Bedeutung im PFLÜGERschen Sinne zugesprochen werden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 52—68. 5/8. Köln. Evangel. Krankenh.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

F. Blatz, *Über stark wasseraufnahmefähige Vaselinesalben.* Aus dem beim Verseifen des Walrats erhaltenen Gemisch von Alkoholen aus *Cetylalkohol* und *Octodecylalkohol* wurde analog dem Eucerin eine Salbe mit weißer, amerikanischer Vaseline (1 : 20) hergestellt, die sich mit gleichen Gewichtsteilen W. zu einer schönen homogenen Salbe verarbeiten läßt. Auch der *Cerylalkohol* und der *Myricylalkohol* zeigten ein ähnliches Verhalten. Allerdings erreichten diese Rohalkohole nicht das enorme Wasseraufnahmevermögen des Alkohols 2c von LIFSCHÜTZ; es werden aus ihnen Salben mit 30% W. hergestellt, u. zwar mit weißer Vaseline als *Cetoseanum*, mit gelber als C. flavum und wasserfrei als C. anhydricum. (Pharm. Zentralhalle **49**. 537—39. 9/7. Frankfurt a. M. Lab. der Hirschapotheke von Dr. FRESENIUS.) HEIDUSCHKA.

Giuseppe Astolfoni, *Über den therapeutischen Wert des Almateins.* Vf. gibt eine Übersicht der therapeutischen Anwendung von Almatein, einem *Kondensationsprodukt von Hämatoxylin und Formaldehyd*, $CH_2O_2 : (C_{16}H_{12}O_5)_h : CH_2$. Es ist ein sehr feines, ziegelrotes Pulver von seidenartigem Glanz, geruch- und geschmacklos, unl. in Ä., Chlf., fast unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Essigäther, Eg., Gly-

Digitized by Google

cerin. In alkal. Fl. löst es sich unter B. von Hämatein, bei 110—120° spaltet es sich und sers. sich bei noch höherer Temp. vollständig. (Boll. Chim. Farm. 47. 368—75. Juni.) HEIDUSCHKA.

G. Frerichs, *Pyrenoltabletten von Dr. Arthur Horowits.* Vf. zeigt durch zahlreiche Bestst., daß die im Handel befindlichen Pyrenoltabletten, welche pro Stück 0,5 g Pyrenol enthalten sollen, nur 0,223—0,445 g dieses Arzneimittels enthalten, während der Rest aus unl. Bindemitteln besteht, und daß das Gewicht der einzelnen Tablette zwischen 0,432 u. 0,577 g schwankt. Das Gesamtgewicht von 12 Tabletten aus dem gleichen Röhrchen betrug 6,46 g, das Durchschnittsgewicht der einzelnen Tablette also 0,538 g, davon waren Nicht-Pyrenol im Durchschnitt 32,5% = 0,175 g, also Pyrenol höchstens 0,363 g. (Apoth.-Ztg. 23. 521—22. 18/7. Bonn.) DÜSTERB.

F. Zernik, *Hydropyrin.* Die Unters. je einer Probe Hydropyrinpulver und -tabletten ergab, daß das aus dem Na-Salz der Acetylsalicylsäure bestehende Präparat in beiden Fällen über 7% freie S., als Essigsäure berechnet, enthielt. Die leichte Verseifbarkeit der freien Acetylsalicylsäure wird demnach durch die Überführung der S. in ihr Na-Salz noch erhöht. (Apoth.-Ztg. 23. 529. 22/7. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Arhovinkapseln von Dr. Horowits.* Anstatt 0,25 g Arhovin enthielten 15 Kapseln einer Originalschachtel Mengen zwischen 0,136 und 0,259 g, im Durchschnitt 0,196 g, die 15 Kapseln einer zweiten Schachtel im Durchschnitt 0,203 g dieser Substanz. (Apoth.-Ztg. 23. 538—39. 25/7. Bonn.) DÜSTERBEHN.

D. B. Dott, *Bemerkung über Chrysarobin.* Vf. schlägt einige redaktionelle Änderungen der Angaben der Brit. Pharm. vor. Von dem Weiteren sei noch folgendes angeführt: Die Menge des in Sodalsg. Unlösl. hängt von den Versuchsbedingungen ab, das Maximum betrug 3,9%. — Löst man 1 g Chrysarobin in 50 ccm W. mit 1 g kaustischer Soda und fügt 10 ccm H_2O_2-Lsg. zu, so bilden sich im Verlauf von 18 Stdn. 1,08 g, von 3 Tagen 1,14 g eines Nd. (wahrscheinlich Na-Salz). (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 54. 18/7.) HEIDUSCHKA.

Kühl, *Liquor Aluminii subacetici.* Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, daß eine Gehaltsabnahme des Liq. Alum. subac. beim Ausfrieren von der Zeitdauer abhängt, in welcher das Prod. starker Kälte ausgesetzt war. Ein kurzes, einmaliges Ausfrieren bringt keine wesentliche Veränderung hervor. Eine starke Trübung wurde selbst nach dem 3. Ausfrieren nicht beobachtet. (Pharmas. Ztg. 53. 582. 22/7.) HEIDUSCHKA.

Analytische Chemie.

E. J. Constam, *Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.* Gegenüber PARR (S. 439) hält der Vf. die von ROUGEOT und ihm (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 1796; C. 1906. II. 1670) gezogenen Schlußfolgerungen im vollen Umfange aufrecht u. verwahrt sich gegen die Behauptung, bei ihren Verss. sei *Natriumperoxyd* verwendet worden, das W. angezogen hatte. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1414. 26/6. [18/5.] Eidgenöss. Prüfungsanstalt f. Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

I. K. Phelps und L. H. Weed, *Die Anwendung einiger organischer Säuren*

Digitized by Google

und Säureanhydride als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Vff. haben gefunden, daß mit Phenolphthalein als Indicator Lagg. von reinem NaOH und $Ba(OH)_2$ mit *Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäure, Benzoesäure, Phthalsäure* u. *Phthalsäureanhydrid* als Urtitersubstanzen eingestellt werden können, und zwar mit einer Genauigkeit, die man erreicht, wenn die alkal. Lagg. mit $^1/_1$-n. HCl titriert werden, deren Gehalt gravimetrisch bestimmt ist. — Bernsteinsäure wird durch Trocknen über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ nicht verändert. Für Bariumhydroxydlagg. sind die organischen SS. und deren Anhydride noch genauer als dessen Best. als Sulfat. Am zweckmäßigsten sind die am besten l. Stoffe: Bernstein- und Malonsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 114—19; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 138—42. 8/7. [13/5.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

I. K. Phelps und **L. H. Weed**, *Vergleich zwischen Bernsteinsäure, Arsentrioxyd und Silberchlorid als Urtiter der Jodometrie, Alkalimetrie und Acidimetrie.* Die Vff. zeigen an tabellarisch angeordneten Versuchszahlen, daß Bernsteinsäure als Urtiter in der Jodometrie, Alkalimetrie u. Acidimetrie den besten früher benutzten gleich zu setzen ist wie $^1/_{10}$-n. Lag. von reinem As_2O_3 und die gravimetrische Best. als Silberchlorid. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 120—26; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 143—48. 8/7. [13/5.] New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Max Orthey, *Die Bestimmung des Schwefels im Eisen und Stahl.* Der Vf. prüfte eine Reihe von Analysenmethoden, die in den Eisenhüttenlaboratorien angewendet werden, durch vergleichende Unters. Es ergab sich zunächst, daß bei allen Unterss., zu denen der Vf. mindestens 10 g Einwage verwendete, bei der Lag. der Probe in konz. HCl nicht mehr als 0,46% des Gesamtgehalts an S im Rückstand verblieb. Die Weißstahl-, Spiegeleisen-, Flußeisen- u. Flußstahlproben enthielten nur so geringe Spuren im Rückstand, daß eine quantitative Best. nicht möglich war. Dieser Rückstand ist (auch bei Si-reichen Proben) so gering, daß er in allen Fällen praktisch vernachlässigt werden kann, selbst bei Schiedsanalysen etc. Auch das vorhergehende Glühen der Eisenspäne im H-Strom kann unterbleiben. Entgegen CAMPREDON (Stahl u. Eisen **17**. 486) konnte der Vf. nicht finden, daß das Gemisch von 2 Vol. HCl (1 : 2) und 1 Vol. H_2SO_4 (1 : 4) viel schneller lösend wirkt, als konzentrierte HCl. — Beim Lösen der untersuchten Eisenproben in verdünnter HCl entweicht ein beträchtlicher Teil des S als *Methylsulfid*, $(CH_3)_2S$, u. geht beim Weglassen des Glührohres der Best. verloren. Im Durchschnitt wird der Verlust 10% nicht übersteigen; am größten erscheint er bei den hoch manganhaltigen Proben, Puddeleisen, Spiegeleisen, Ferromangan. Bei einer Probe Hämatitroheisen entwichen 18% des Gesamt-S als Methylsulfid, ähnlich viel bei einem nur 0,35% Mn enthaltenden Gießereiroheisen; am wenigsten anscheinend bei Proben mit hohem P-Gehalt (Thomasroheisen). Demnach ist das Einschalten eines Glührohres bei Verwendung von verd. HCl (1 : 1) unerläßlich, es wird dadurch nicht die geringste Mehrarbeit, sondern nur ein Raum von etwa 40 cm Länge erforderlich.

Weiter verglich der Vf. die folgenden vorgeschlagenen Methoden: a) die colorimetrische Best. nach EGGERTZ; b) colorimetrische Best. nach WIBORGH; c) Auffangen des H_2S in Cadmiumlag. (1. verd. HCl 1 : 2, 2. verd. HCl 1 : 2 mit Glühen der Gase, 3. verd. HCl, D. 1,124, ohne Glührohr, 4. derselbe Vers. mit Glührohr, 5. derselbe Vers., Gemisch von HCl und H_2SO_4, ohne Glührohr, 6. derselbe Vers. mit Glührohr, 7. derselbe Vers. mit HCl (D. 1,19) ohne Glührohr, 8. derselbe Vers. mit Glührohr, 9. derselbe Vers. mit Glührohr und Wasservorlage, 10. derselbe Vers. mit Cadmium-Zinkacetatlag., 11. derselbe Vers., aber durch Titration in ammoniakal. Lag., 12. derselbe Vers., aber durch Titration in essigsaurer Lag.); d) Oxydation des H_2S durch H_2O_2; e) Oxydation des S mit HNO_3 u. f) Behandeln

Digitized by Google

mit Kupferammoniumchloridlsg. Im Original ist eine ausführliche Beschreibung u. eine tabellarische Zusammenstellung der Verss. gegeben. Die Schlüsse des Vfs. sind die folgenden:

Die Resultate der colorimetrischen Bestst. weichen zum größten Teil bedeutend von den anderen, häufig voneinander ab; die nach EGGERTZ erhaltenen Werte sind bei 0,06% und weniger, die nach WIBORGH namentlich bei 0,06% und darüber am besten. Diese Methoden können nur zur ungefähren Schätzung, nicht zur Grundlage wichtiger Arbeiten dienen. Zu einer Methode der Schätzung genügt es, wenn man die Probe in kons. HCl löst, den entweichenden H_2S in Cadmiumlsg. auffängt u. aus der Menge des Nd. den S-Gehalt schätzt, wobei man stets unter den gleichen Verhältnissen (Einwage, Menge der Absorptionslsg., Absorptionsgefäß etc.) zu arbeiten hat. Bei überraschenden Resultaten kann man CdS auch gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmen. — Das Auffangen des H_2S in Cadmiumlsg. ergibt differierende Zahlen; beim Lösen in verd. SS. sind die Resultate weniger gut bei den viel Cu enthaltenden Eisensorten (wohl veranlaßt durch die Schwerangreifbarkeit von CuS im Fe); beim Lösen in kons. HCl sind sie in allen Fällen vollkommen brauchbar, namentlich wenn Glührohr u. Wasservorlage eingeschaltet werden. Die *B. von Methylsulfid* ist um so größer, je schwächer die S. ist, mit ganz kons. S. entweicht fast gar kein organisches Gas. Man muß die S. möglichst lange bei voller Konzentration auf die Probe einwirken lassen u. darf nicht eher erwärmen, als die Gasentw. fast ganz aufgehört hat. Zum Lösen der Proben ist bei allen Roheisen- und Gußeisensorten kons. HCl von D. 1,19 zu empfehlen unter Einschaltung eines Glührohres und einer Wasservorlage. Zum Lösen von Stahl und Flußeisen zieht der Vf. dagegen verd. HCl vor, die nicht so stark einwirkt, und Glührohr. Das Cadmiumacetat kann man seiner Hauptmenge nach unbeschadet der Genauigkeit der Ergebnisse durch Zinkacetat ersetzen. Die Titration des CdS ist angenehmer in ammoniakal. als in essigsaurer Lsg., da hierbei nicht filtriert zu werden braucht; sonst liefern beide Titrationsmethoden gerade so genaue Resultate, wie die Wägung als CuO. Die Oxydation des H_2S durch H_2O_2 ist sehr genau, wenn man nach c) 9 arbeitet. Wendet man zur Abscheidung der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ die „umgekehrte" Fällung an, so sind die Resultate meist noch am selben Tage zu erhalten. Doch beansprucht die Analyse zuviel Zeit für die Betriebsanalysen, ebenso wie die Oxydation mit HNO_3 und die Behandlung mit Kupferammoniumchlorid. Sehr genaue Resultate erhält man, wenn man zum Lösen HNO_3 von D. mindestens 1,40 verwendet u. die S. nur ganz allmählich zugibt. Um eisenfreies $BaSO_4$ zu erhalten, scheidet man die größte Menge des Fe durch mehrmaliges Schütteln mit Ä. ab u. schüttelt die eisenhaltige Ätherlsg. nochmals mit HCl, um alle Schwefelsäure zu entfernen. Zur Darst. des $BaSO_4$ wendet man die „umgekehrte" Fällung an, dadurch setzt sich der Nd. besser ab und bleibt eisenfrei, oder man wendet die Methode von KÜSTER und THIEL (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 97) an.

Danach können zu genauen Analysen nur die unter 7., 8., 9., 10., 11., 12., d), e) und f) angegebenen Methoden, zu denjenigen von Stahl auch 2., 4. und 6. angewendet werden. Für Betriebsanalysen kommen die Verff. 7., 8., 9., 10., 11. u. 12. in Betracht; sie können jedoch außer 7. u. 8. auch zu Schiedsanalysen u. dgl. verwendet werden, so daß man die immerhin umständliche Best. als $BaSO_4$ unterlassen kann. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1359—64. 19/6. 1393—99. 26/6. [30/1.] Aachen.) BLOCH.

L. Padé, *Bestimmung der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln, und besonders in Gelatine.* Zur Best. von SO_2 in Gelatine verwendet Vf. folgendes Verf.: 20 g trockene Gelatine werden in einem Literkolben 12 Stdn. in 500 ccm W. quellen

Digitized by Google

gelassen (oder man nimmt 100 g gequollene Gelatine + 400 g W.) stellt den Kolben auf ein Wasserbad und verschließt den Hals mit einem dreifach durchbohrten Stopfen. Durch die eine Durchbohrung leitet man aus einem KIPPschen App., anfangs 10 Min. in der Kälte, CO_2 während der ganzen Operation durch den Kolben, läßt nach Erwärmen desselben auf etwa 70° aus dem in der zweiten Durchbohrung sitzenden Tropftrichter 25 ccm sirupöse Phosphorsäure (1 : 10) zutropfen und fängt die entweichende SO_2 in einem WILLschen App. von 50 ccm Inhalt auf, welcher mit einer Lsg. von 5 g Jod, 7,5 g KJ im Liter W. beschickt ist; in 1 Stde. ist so alle SO_2 übergegangen. Die durch die J·KJ-Lsg. gebildete Schwefelsäure wird gewichtsanalytisch als $BaSO_4$ bestimmt; Titrationen mit Thiosulfat gaben keine guten Resultate. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 299—301. 15/8. Lab. d. Handelsbörse.) DITTRICH.

Joseph Samuel Hepburn, *Die Modifikationen der Kjeldahlschen Methode zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs.* Bekanntlich ist es nicht möglich, den N-Gehalt des Antipyrins mittels der KJELDAHLschen Methode zu ermitteln. Es wurde nun versucht, für diesen Zweck das KJELDAHLsche Verf. zu modifizieren, wobei als Katalysatoren Kupfersulfat, HgO, Platinchlorid und als oxydierende Mittel PbO_2, Na_2O_2, Kaliumpersulfat, Kaliumdichromat verwandt wurden. In keinem Fall wurden befriedigende Zahlen erhalten, sondern die Resultate fielen stets zu niedrig aus. (Journ. Franklin Inst. **166**. 81—99. August.) HENLE.

Philip E. Browning und **Howard E. Palmer**, *Die Bestimmung des Cers in Gegenwart anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanid.* Die Unters. sollte feststellen, mit welcher Genauigkeit die Oxydation eines Cerosalzes in alkal. Lsg. durch $KMnO_4$ bewirkt und der Oxydationsgrad aus der gebildeten Menge von $K_4Fe(CN)_6$ bestimmt werden kann. Es kommen die beiden Gleichungen in Betracht, aus denen die Cermenge berechnet werden kann:

$$2K_3FeC_6N_6 + Ce_2O_3 + 2KOH = 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + 2CeO_2$$
$$5K_4Fe(CN)_6 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 5K_3Fe(CN)_6 + 3K_2SO_4 + MnSO_4 + 4H_2O.$$

Zu gemessener Cerosulfatlsg. wurde $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. und KOH zur Vollendung der Fällung zersetzt. Das gefällte Hydroxyd wurde abfiltriert und Filtrat und Waschwasser nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 mit n. $KMnO_4$ titriert. Das Verf. hat sich als sehr brauchbar erwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 71—73. 8/7. [23/4.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 83—84. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

F. A. Gooch und **L. H. Weed**, *Die Bestimmung von Chrom als Silberchromat.* Obgleich die Löslichkeit von Silberchromat in W. und namentlich in verd. Säuren nicht unerheblich ist, haben die Vff. gefunden, daß man Chrom als Silberchromat in W., welches nur wenig Eg. enthält, quantitativ durch einen Überschuß von $AgNO_3$ fällen kann. Man fällt mit $AgNO_3$ in der Hitze, fügt NH_3 hinzu, bis die Lsg. farblos wird, und dann vorsichtig Eg., bis die Rk. gegen Lackmus schwach sauer ist. Nach halbstündigem Stehen filtriert man durch Asbest, wäscht mit einer verd. Lsg. von $AgNO_3$, dann mit 20—30 ccm destilliertem W. in kleinen Teilen und trocknet bei ca. 135°. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 94—96. 8/7. [6/5.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 85—86. Juli. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Graham Edgar, *Die Bestimmung von Eisen und Vanadium nebeneinander.*

Digitized by Google

Wenn eine Lsg. mit Vanadinsäure und Eisen durch SO_2 reduziert wird, so verläuft die Oxydation mit $KMnO_4$ wie folgt:

$$5V_2O_4 + 10FeO + 4KMnO_4 = 2V_2O_5 + 5Fe_2O_3 + 2K_2O + 4MnO.$$

Wenn die Lsg. blau geworden ist, setzt man verd. H_2SO_4 hinzu, erhitzt zum Sieden und leitet luftfreie CO_2 ein; man titriert nach dem Abkühlen unter CO_2 mit $KMnO_4$, bis die Farbe in Gelbgrün übergegangen ist, dann nach Erhitzen auf 70—80° zu Ende. Alsdann läßt man die Lsg. durch eine Säule amalgamierten Zn im JONESschen Reduktor, der mit 150 ccm 2,5%ig. S. vor-, mit 100 ccm S. und 20 ccm W. nachgespült wird, in eine Ferrisulfatlsg. enthaltende Vorlage laufen und titriert nach Zusatz von sirupöser Phosphorsäure wie vorher mit $KMnO_4$. Die Oxydation verläuft jetzt nach der Gleichung:

$$5V_2O_3 + 10FeO + 8KMnO_4 = 5V_2O_5 + 5Fe_2O_3 + 4K_2O + 8MnO.$$

Durch Multiplikation der Differenz der Anzahl ccm an $KMnO_4$ mit 0,00456 erhält man die Menge der vorhandenen Vanadinsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 74—78. 8/7. [23/4.]; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 79—82. Juli. New-Haven. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Hüne, *Die Anwendung des biologischen Verfahrens zum Eiweißnachweis in Fettgewebe und ausgelassenem Fett (Schmalz)*. Es gelingt, im Fettgewebe der verschiedenen Tierarten u. von verschiedener Herkunft nach Entfernung aller Häute u. sehnigen Bestandteile spezifisches Eiweiß nachzuweisen. Das Fettgewebe wird gut zerschabt und das Fett durch wiederholte Behandlung mit auf 37° angewärmten Bzn. ausgezogen, bis das abgegossene Lösungsmittel auf Papier keinen Fettfleck hinterläßt, und der Rückstand eine reine Fleischfarbe (beim Pferdefleisch dunkelbraun, beim Schweinefleisch rosa etc.) annimmt. Der Rückstand wird bei 37° getrocknet; die M. muß völlig trocken und faserig-bröcklich sein. Die weitere Benutzung des so vorbereiteten Zellgewebes durch Ausziehen mit W., das sich hierfür besser bewährt, als NaCl-Lsg., geschieht in der von UHLENHUTH (S. 830) ausgeführten Weise. Zur Rk. reichen 5—8 g Fettgewebe aus. — Von Schmalz behandelt man etwa 50 g mit Bzn. oder Ä. Die ersten Auszüge läßt man am besten unter wiederholtem Umrühren oder Umschütteln 24 Stdn. bei 37° stehen. Die im Handel vorkommenden gelben Schmalzsorten sind fast stets unter so starkem Erhitzen gewonnen, daß die in ihnen vorhanden gewesenen reaktionsfähigen Eiweißsubstanzen zerstört sind. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 498—500. Juni. Bakter. Lab. d. hygien.-chem. Unters.-Stelle d. II. Armeekorps.) PROSKAUER.

J. Fiehe, *Eine Reaktion zur Erkennung und Unterscheidung von Kunsthonigen und Naturhonigen*. Kunsthonige enthalten wahrscheinlich Zersetzungsprodd. der Fructose, die in keinem Naturhonige vorkommen können und dürfen. Der Nachweis dieser Körper geschieht wie folgt: 1 g Honig wird mit Ä. verrieben, der Ä. abfiltriert u. verdunstet. Der völlig trockene Rückstand wird mit einigen Tropfen Resorcin-Salzsäure (1,0 g Resorcin auf 100 g rauchende kons. HCl, D. 1,19) befeuchtet; bei Ggw. der erwähnten Zersetzungsprodd. tritt eine starke, orangerote Färbung auf, die rasch in Kirschrot und weiter in Braunrot übergeht. Die Rk. ist sehr empfindlich u. gibt geringe Zusätze von Kunsthonig zu Naturhonig an. Echte Honige geben mit dem Reagens minimale, rasch verschwindende, rosa bis orangerote Färbungen; es ist dies auf die geringe Löslichkeit der Fructose in Ä. und die Zers. dieser geringen Mengen durch die Einw. der HCl des Reagenses zurückzuführen. Eine Verwechslung dieser Rk. mit der auf Kunsthonig ist nicht möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 75—76. 15/7. [30/5.*] Straßburg.) RÜHLE.

Digitized by Google

C. Mai und **S. Rothenfußer**, *Über den Nachweis von Wasserzusatz zur Milch auf refraktometrischem Wege.* Nach eingehender Besprechung der hierüber vorliegenden Literatur wird das Verf. von ACKERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 186; C. **1907**. I. 995) beschrieben, nach dem die Vff. in etwa 5000 Fällen gearbeitet haben. Das Verf. von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 369; C. **1907**. I. 1706) gestattet raschere Herst. des Serums; die größere Verdünnung der Milch durch das Reagens ist aber als Nachteil anzusehen. Das nach ACKERMANNS (l. c.) Vorschrift erhaltene Serum ist praktisch eiweißfrei; eine Filtration des Serums ist nie erforderlich; ist es nach dem Abgießen vom Koagulum nicht klar genug, so war die Milch bereits zu weit gesäuert u. darf infolge des bereits eingetretenen Lactoseverlustes refraktometrisch nicht mehr untersucht werden. Dies ist nach den Vff. immer dann der Fall, wenn die Milch zur Neutralisation gegen Phenolphthalein mehr als 9 ccm $^1/_4$-n. Alkali auf 100 ccm verlangt. Aus dem gleichen Grunde ist die Verwendung des Refraktometers zum Nachweise einer Wässerung von geronnener Milch, Buttermilch u. dgl. nicht angängig. Infolge der stärkeren Lichtbrechung der Milchsäure gegenüber der Lactose steigt die Refraktometeranzeige beim Aufbewahren von Milch von Tag zu Tag bis zum Eintritt eines Säuremaximums; dagegen ist die Lichtbrechung des Serums vom Fettgehalte der Milch ganz unabhängig und in gewissem Grade auch vom Gehalte an fettfreier Trockensubstanz.

Nach ACKERMANN (l. c.) schwankt die Brechung (= Skalenteile des ZEISSschen Eintauchrefraktometers) normaler Milch zwischen 38,5—40,5. Zusätze von 5% W. setzen die Brechung schon um 1,3, und solche von 10% um 2,3 Skalenteile herab. Bei Brechungen von 36,5 u. weniger kann die betreffende Milch ohne weiteres als gewässert bezeichnet werden. Zur zahlenmäßigen Feststellung der Höhe des Wasserzusatzes ist das Vorliegen einwandfreier Vergleichsproben Voraussetzung. Das Serum der Milch von Kühen der in Bayern zumeist gehaltenen Höhenschläge hat im allgemeinen eine Lichtbrechung von 38—40 Skalenteilen, während das Serum der Milch von Niederungsrassen eine etwas geringere Brechung (37,5 und 37,8) zu besitzen scheint. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 7—19. 15/7. [29/5.*] München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abt., als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.].) RÜHLE.

E. Baier und **P. Neumann**, *Über den Nachweis und die Beurteilung von Zuckerkalkzusatz zu Milch und Rahm.* Über Zuckerkalkzusatz zu Milch u. Rahm berichten REISS (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**. 605; C. **1905**. I. 112) und LÜHRIG (Hildesheimer Molkereizeitung **1906**). Den Vff. lagen zwei zur Verwendung in Bäckereien bestimmte Lsgg. vor, die beide Kalk und Zucker im Verhältnis 1 : 5 enthielten; in der einen (a) Lsg. waren vorhanden Kalk 3,4 und Zucker 17,3%, in der anderen (b) entsprechend 5,4 u. 28,4%. Zu den Verss. diente Lsg. (a), von der nach der Vorschrift 6 g = 5,5 ccm auf 1 l Rahm benutzt werden sollten. Hiernach gelangen also rund 0,9 g Saccharose und 0,2 g Kalk in 1 l Milch oder Rahm. Zum *Nachweise der Saccharose* benutzen die Verfasser die COTTONsche (Ztschr. f. anal. Ch. **38**. 862) Reaktion, nachdem durch Uranacetat die störenden Eiweißstoffe und Phosphate entfernt worden sind. Es werden 25 ccm Milch oder Rahm mit 10 ccm 5%ig. Uranacetatlsg. versetzt u. nach 5 Minuten abfiltriert. Von dem meist sofort klaren Filtrate werden 10 ccm in einem Reagensglase mit 2 ccm k., gesättigter Lsg. von Ammoniummolybdat und 8 ccm einer HCl, die auf 1 Teil 25%ig. S. 7 Teile W. enthält, vermischt und während 5 Minuten auf 80° erwärmt. Bei Ggw. von Saccharose ist die Lsg. mehr oder weniger blau gefärbt; nach 10 Minuten ist die Färbung tiefblau, während sie bei normaler Milch nur grünlich erscheint. Diese Rk. läßt auch noch geringere Mengen als 0,095% Saccharose

Digitized by Google

sicher nachweisen; Verss., hierauf ein Verf. zur colorimetrischen Best. der Saccharose zu gründen, haben noch keinen vollen Erfolg gehabt.

Da Ggw. von Saccharose noch nicht beweisend für einen Zusatz von Zuckerkalk ist, so muß noch der durch einen solchen Zusatz in die Milch gelangte Kalk bestimmt werden. Dies gelingt, nachdem man durch HCl eine Koagulation u. eine Lsg. aller Kalksalze bewirkt und durch NH_3 sämtliche Kalkphosphate gefällt hat. In Lsg. verbleibt nur etwa $^1/_{10}$ des Gesamtkalkgehalts der Milch, das die Ggw. von aus Zuckerkalk stammendem Kalk nicht mehr verdeckt. Zur *Best. dieses Kalks in Milch* werden 250 ccm Milch von etwa 15° mit 10 ccm 10%ig. HCl vermischt und nach $^1/_2$ Stde. filtriert. 104 ccm Filtrat (= 100 ccm Milch) werden in einem 200 ccm-Kölbchen mit 10 ccm 10%ig. NH_3 versetzt, mit W. zur Marke aufgefüllt u. nach $^1/_2$ Stde. filtriert; in 100 ccm Filtrat (= 50 ccm Milch) wird durch Zusatz von 10 ccm 5%ig. Ammoniumoxalatlsg. der Kalk, wie üblich, aber ohne Erwärmen, bestimmt. Die *Best. des Kalks in Rahm* ist die gleiche, nur werden nach der ersten Filtration bloß 52 ccm Filtrat (= 50 ccm Rahm) verwendet und diese im 100 ccm-Kölbchen mit NH_3 gefällt; vom Filtrate hiervon wird in 50 ccm (= 25 ccm Rahm) der Kalk mit Oxalat bestimmt. Die Vff. bestimmten den Kalkrest im Serum reiner Milch u. Rahm, nach Fällung mit HCl u. NH_3, zu 13—18 mg in 100 ccm; bei mit Zuckerkalk versetzter Milch oder Rahm betrug er stets erheblich mehr. Die nach Vorschrift (6 g in 1 l) hergestellten Mischungen ergaben stets mehr als 20 mg; mit Zuckerkalk versetzte Rahmproben des Handels enthielten 26—56 mg Kalkrest.

Bei Beurteilung eines Zuckerkalkzusatzes zu Milch und Rahm ist zu berücksichtigen, daß bereits Zusätze von 0,55—2,20% Zuckerkalklsg. der eingangs angegebenen Konzentration die D., Trockensubstanz u. das Serumgewicht derart beeinflussen, daß ein Zusatz von 10% W. überhaupt nicht mehr oder nicht mehr sicher erkannt werden kann. Ferner vermag Zuckerkalk den Milchsäuerungsvorgang 5—10 Stdn. nach Zusatz sichtlich zu hemmen. Auch wird ein höherer Fettgehalt bei Milch und Rahm durch Zuckerkalkzusätze vorgetäuscht, u. zwar nicht nur infolge Herbeiführung größerer Dickflüssigkeit und Undurchsichtigkeit sondern auch durch gelblichere Färbung. Infolgedessen ist Zuckerkalkzusatz zu Milch u. Rahm als durchaus unzulässig und als Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 51—63. 15/7. [30/5.*] Nahrungsmittelunters.-Amt der Landwirtsch.-Kammer für die Provinz Brandenburg.) RÜHLE.

S. Rothenfußer, *Über den Nachweis von Fermenten unter besonderer Berücksichtigung der Milch.* Vf. bespricht zunächst ausführlich die Rkk. von ARNOLD und von STORCH zur Erkennung einer Erhitzung von Milch und empfiehlt im Anschlusse hieran, solche Farbenrkk. in klaren, farblosen Lsgg. vorzunehmen, die z. B. entstehen, wenn Casein und Fett zuvor durch basisches oder neutrales Bleiacetat gefällt werden; am geeignetsten ist ersteres. Es werden 100 ccm Milch mit 5, bei besonders fettreicher Milch mit 6 ccm Bleiessig gemischt und filtriert. Die Filtration geht äußerst schnell von statten und kann durch Anwärmen auf 30—40° noch beschleunigt werden; das Filtrat ist vollkommen klar und kann sofort zum *Nachweis der Fermente* benutzt werden. Hierzu empfiehlt Vf., eine Lsg. von 1,0 g p-Phenylendiamin in 15 ccm W. mit einer solchen von 2,0 g Guajacol in 135 ccm 96%ig. A. zu mischen. Das Reagens ist klar, farblos und sehr lange haltbar. Die Rk. wird ausgeführt, indem das Bleiserum zunächst mit etwas H_2O_2 (1—2 Tropfen etwa 0,3%ig. H_2O_2 auf etwa 10 ccm Serum) und dann mit etwas Reagens versetzt wird. Auf einige Tropfen des Reagenses mehr oder weniger kommt es hierbei nicht an, da hierdurch nur die Farbstärke, nicht der Farbton beeinflußt wird. Serum von roher Milch gibt hierbei eine leuchtend

Digitized by Google

klare, violette Färbung der vorher völlig farblosen Lsg., während Serum von gekochter Milch farblos bleibt. Die Färbung ist sehr beständig. Es lassen sich noch Zusätze von 1% roher Milch zu gekochter leicht nachweisen, sogar 1 Teil roher in 200 Teilen gekochter Milch gibt noch eine deutliche Rk. Das Reagens ist auch mit Milch selbst zu verwenden; bei Ggw. kleiner Mengen roher Milch kann aber die Rk. scheinbar ausbleiben, so daß es sich immer empfiehlt, beim Ausbleiben einer positiven Rk. in der Milch selbst die Rk. mit dem Serum anzustellen. Gegen Konservierungsmittel ist das Reagens äußerst unempfindlich; die Rk. tritt ein bei Ggw. von Borsäure (1:100), Benzoesäure (0,5:100), Kaliumdichromat (0,1:1000), Natriumsulfit (0,2:100), Formaldehyd (1:1000), $HgCl_2$ (0,1:1000) u. a.

Weitere Rkk. zur Erkennung erhitzter Milch, die auch unmittelbar mit Milch, zuverlässiger aber mit dem Bleiserum angestellt werden können, werden mit folgenden Reagenzien erhalten: 1. 1,0 g p-Phenylendiaminchlorhydrat in 15 ccm W. + Lsg. von 2,0 g Thymol in 135,0 ccm 96%ig. A. Klare, farblose Fl., die mit roher Milch eine prachtvolle violette Färbung gibt; der entstandene Farbstoff ist mit Ä. ausschüttelbar. — 2. 2 Raumteile 2%ig. α-Naphthylaminlösung + 1 Raumteil 2%ig. alkoh. p-Phenylendiaminlösung. Es werden zu etwa 10 ccm Serum 1—2 Tropfen 0,3%ig. H_2O_2 und einige Tropfen des Reagenses gesetzt; auf Zusatz von etwas verd. Essigsäure tritt bei Ggw. roher Milch sofort starke Blaufärbung ein. — 3. Gleiche Raumteile 2%ig. α-Naphthylaminlösung und 2%ig. Benzidinlösung. Die Rk. erfolgt in schwach essigsaurer Lsg.; rotviolette Färbung. — 4. Gleiche Raumteile 2%ig. alkoh. Lsgg. von α-Naphthylamin und von Diphenylhydrazin. Rote Färbung, die in essigsaurer Lsg. in Rotviolett übergeht. — 5. 2%ig. alkoh. Lsg. von Benzidin. Etwa 10 ccm Serum werden mit etwa 2 Tropfen 0,3%ig. H_2O_2, etwa 5—10 Tropfen Benzidinlsg. und etwas verd. Essigsäure versetzt. Bei Ggw. roher Milch tritt sofort eine schön blaue Färbung auf. — Auch die Guajactinktur gewinnt bei Verwendung des Bleiserums an Zuverlässigkeit, besonders beim Aufschichten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 63—74. 15/7. [30/5.*] München. Amtliche Milchunters.-Stelle der Stadt. [Chem. Abteilung als Nebenstelle II der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.].) RÜHLE.

M. Siegfeld, *Welche Veränderungen erleidet das Milchfett bei der acidbutyrometrischen Bestimmung nach Gerber?* Nach kurzer Besprechung einer einschlägigen Arbeit RICHMONDS (The Analyst 30. 325; C. 1905. II. 1558) erwähnt Vf. zunächst eigene, unvollendet gebliebene, frühere Verss. Bei neueren Verss., zu denen die Rückstände von 1000 Bestst. verarbeitet wurden, wurde auch die Menge des freien Amylalkohols und der Amylester, nach dem Verf. von BECKMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 10. 143; C. 1905. II. 790), bestimmt. Von ersterem fanden sich nur 0,14% des Fettes vor; da die reichlich vorhandenen Amylester wahrscheinlich eine Fehlerquelle bedingen, so muß die Ggw. freien Amylalkohols bezweifelt werden. An H_2SO_4 wurden nur 0,03% des Fettes gefunden. Die Menge des in freie Säuren umgesetzten Fettes, durch Dampfdest. von 30 g Fett bestimmt, betrug 11,6% des Fettes. Zur Best. der Amylester wurden 20 g Fett im Dampfstrom abdestilliert, das Destillat (etwa 700 g), das die flüchtigen Ester enthielt, neutralisiert und einmal mit 200 ccm, zweimal mit je 50 ccm Isobutylalkohol (Ä., Chlf. und CCl_4 sind ungeeignet) ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der isobutylalkoholischen Lsg. der Ester mit W. wurden diese durch 1-stdg. Erhitzen ihrer Lsg. mit alkoh. KOH im Überschusse verseift. Nach dem Neutralisieren wurden die Alkohole verjagt, der Rückstand angesäuert und im Wasserdampfstrom abdestilliert. Es wurden gefunden flüchtige, lösliche Säuren 0,3815 g u. flüchtige, un-

Digitized by Google

lösliche Säuren 0,0975 g (nichtflüchtige SS. entsprechend 1,2 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH). Die Menge der nichtflüchtigen Ester wurden durch die Best. des in ihnen enthaltenen Amylalkohols erhalten. Zu dem Zwecke wurde das nach dem Abtreiben der flüchtigen Ester verbleibende Fett mit 80 ccm Glycerin-Natron nach LEFFMANN-BEAM am Rückflußkühler verseift, dann mit 150 ccm k. W. u. 25 ccm H_2SO_4 veretzt u. destilliert. Nach Abscheidung der mit übergegangenen Fettsäuren mittels $BaCl_2$ wurde der Amylalkohol nochmals abdestilliert u. seine Menge nach dem Ausschütteln des Destillates mit im ganzen 70 ccm CCl_4 zu 4,76% des Fettes bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß das mittlere Mol.-Gew. der in den nichtflüchtigen Estern vorhandenen SS. ungefähr gleich dem der nichtflüchtigen freien SS. ist (259,0) berechnet sich die Menge der als Amylester vorhandenen nichtflüchtigen SS., einschließlich der in den flüchtigen Estern gefundenen nichtflüchtigen SS. zu 2,833 g. Die Menge der gesamten Amylester berechnet sich somit zu 4,374 g = 21,87% des Fettes. Die Menge des in Amylester umgewandelten Fettes selbst berechnet sich zu 16,6%. Zusammen mit der in Glycerin und freie SS. zerlegten Fettmenge von 11,6% sind also 28,2% des untersuchten Fettes zersetzt worden. Da infolge der eingetretenen Umsetzungen das Gerberfett rund 104,6% des Milchfettes entspricht, so wurden vom Milchfett zu freien Säuren 12,1% und zu Amylestern 17,35% zersetzt. Hierbei ist Voraussetzung, daß die zersetzten Glyceride völlig in Glycerin u. Fettsäuren gespalten sind, und daß ersteres in die Säurelsg. übergegangen ist. Aus den Zahlen geht noch hervor, daß die niedrig molekularen SS. sowohl in größerer Menge aus ihren Glyceriden abgespalten als auch verestert werden als die hochmolekularen SS.

Die Frage, ob die Triglyceride völlig gespalten sind, oder ob auch Mono- und Diglyceride gebildet werden, ist unerledigt geblieben. Die Frage ist nicht unwichtig, denn wenn z. B. nur freie SS. und Diglyceride gebildet würden, so müßte fast das gesamte Fett zers. worden sein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß alle drei Formen der Zers. nebeneinander vor sich gehen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 351—61. Aug. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Uhlenhuth, O. Weidanz und **Angeloff**, *Über den biologischen Nachweis der Herkunft von Blut in blutsaugenden Insekten.* Es gelingt mittels der biologischen Verff., der Precipitinmethode, als auch der NEISSER-SACHSschen Komplementablenkungsmethode in Blutegeln, Wanzen, Flöhen, Läusen und Mücken die Herkunft des von ihnen gesogenen Blutes zu bestimmen. Für die epidemiologische Forschung ist diese Tatsache von größter Bedeutung. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 28. 594—99. Juni.) PROSKAUER.

A. Bömer, *Über die Beurteilung und den Nachweis der wiederaufgefrischten Butter.* (Vgl. LOOCK, S. 188.) An Hand der Verhandlungen eines Prozesses bespricht Vf. die Wiederauffrischung von Butter, ihre Beurteilung und die für den Nachweis wiederaufgefrischter Butter vorgeschlagenen Untersuchungsverff.

Das Wiederauffrischen von mehr oder minder verdorbener Butter wird auch in Deutschland in größerem Umfange geübt. Es kann notwendig werden, zum Zwecke ihre Haltbarkeit zu gewährleisten, Butter auszuschmelzen und später das so erhaltene Butterschmalz wieder mit Milch zu emulgieren. Hiergegen ist nichts einzuwenden, sofern die ursprüngliche Butter und das Butterschmalz, sowie die Milch unverdorben waren, und sofern das fertige Erzeugnis eine Bezeichnung erhält, die über seine Art keinen Zweifel zuläßt. Unzulässig ist es aber, verdorbene Butter wieder aufzufrischen und dann als „Butter" in den Handel zu bringen. Anders ist es aber, wenn minderwertig gewordene, aber noch zu Koch- und Backzwecken verwendbare Butter wiederaufgefrischt wird; solche Butter

Digitized by Google

kann hierdurch etwas verbessert werden, doch bleibt sie minderwertig und muß auch unter einer jede Täuschung ausschließenden Bezeichnung feilgehalten werden.

Mischungen wiederaufgefrischter Butter mit natürlicher Butter sind als Verfälschungen letzterer aufzufassen. Wiederaufgefrischte Butter selbst ist hinsichtlich der Emulsionsbildung als nachgemachte Butter aufzufassen, da zum Begriffe „Butter" auch gehört, daß die in der Emulsion neben dem Fett vorhandene Buttermilch derselben Milch entstammt wie das Fett.

Die Verfahren zur Erkennung wiederaufgefrischter Butter müssen sich zumeist auf die physikalischen Unterschiede zwischen natürlicher und wiederaufgefrischter Butter stützen; von chemischen Verff. kann die Best. des Säuregehaltes unter Umständen einen Anhaltspunkt abgeben, insofern ein auffallend niedriger Säuregehalt des Butterfettes bei abnormem Geruch u. Geschmack der Butter auf die Verwendung von Neutralisationsmitteln hinweist. Vf. bespricht verschiedene der hierfür vorgeschlagenen Verff.; sie beziehen sich anscheinend durchweg auf die Unterscheidung natürlicher von wiederaufgefrischter Butter, und es wird hierbei die Unters. im Polarisationsmikroskop keine Schwierigkeiten bieten. Ist dagegen natürliche Butter mit mäßigen Mengen wiederaufgefrischter Butter vermengt, so werden die meisten Untersuchungsverff. versagen; wahrscheinlich wird auch hier die Unters. im Polarisationsmikroskop am ehesten zum Ziele führen, doch ist Vorsicht geboten, wenn nur geringe Mengen polarisierender Krystalle vorhanden sind. Da es schwierig sein wird, authentische Proben wiederaufgefrischter Butter zu erhalten, empfiehlt es sich, sich solche zum Vergleiche mit natürlicher Butter nach dem Verf. von KRAUS (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 235; C. **1904**. II. 1163) selbst herzustellen. Ferner ist darauf zu achten, daß die meisten der zur Erkennung wiederaufgefrischter Butter angegebenen Verff. auf Eigenschaften der letzteren beruhen, die auch der Margarine eigen sind, und daß somit ein Schluß auf wiederaufgefrischte Butter zumeist nur dann gezogen werden kann, wenn eine Verfälschung mit Margarine oder sonstigen Fremdfetten nicht vorliegt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 27—40. 15/7. [29/5.*] Münster i. W.) RÜHLE.

G. **Fendler**, *Beiträge zum Nachweis von Cocosfett und Schweinefett.* Der Nachweis gründet sich auf den hohen Gehalt des Cocosfettes an Laurin- und Myristinsäure; er wird geführt mittels zweier Verff., von denen das eine auf der Verschiedenheit der Kpp. der aus den Fetten gewonnenen Äthylester, das andere auf der verschiedenen Löslichkeit der Fettsäuren in 60%ig. A. beruht. Die Verss. sind bereits 1903 abgeschlossen, aber erst jetzt in der damaligen Abfassung veröffentlicht worden. Die Schlußfolgerungen aus der Arbeit hinsichtlich der Sicherheit des Nachweises einer Verfälschung von Butter und Schweinefett mit Cocosfett mittels der beiden genannten Verff. bedürfen demnach heute infolge der fortgeschrittenen Erkenntnis einer gewissen Einschränkung.

I. Nachweis des Cocosfettes mittels der leichten Löslichkeit der Laurin- u. Myristinsäure in Alkohol von 60 Raumprozenten. Das von VANDAM (Annales de Pharmacie **7**. 201; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 5. 221) angegebene Verf. ist ungeeignet. Vf. verbindet sein Verf. mit der Best. der REICHERT-MEISSLschen Zahl, indem er die im Kolben verbleibenden SS. mit im ganzen 50 ccm PAe. löst u. 25 ccm davon in einem Stehkolben von 200 ccm Inhalt über 10 g trockenen Bimssteinpulvers abdunstet. Dann werden 50 ccm A. (D. 0,9123 bei 15°) hinzugefügt und während 1 Stde. bei 15° unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren werden 10 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$-n. Lauge titriert. Das Zehnfache der verbrauchten Menge ccm nennt Vf. *Alkohollöslichkeitszahl;* sie gibt an, wieviel ccm $^1/_{10}$-n. Lauge nötig sind, um den in 60-raumprozentigem A. bei 15° l. Anteil der aus 5 g Fett erhaltenen nichtflüchtigen SS. zu

Digitized by Google

neutralisieren, und beläuft sich für Butter auf 40,0—48,0, für Schweineschmalz auf 14,0—18,0 und für Cocosfett auf 192,5—205,0; für Palmkernfett wurde 188,0 gefunden.

II. Nachweis des Cocosfettes mittels der verschiedenen Siedepunkte der Fettsäureäthylester. Bei gebrochener Dest. der aus einem Fett erhaltenen Äthylester muß der etwa zwischen 240—300° sd. Anteil um so reichlicher ausfallen, je mehr Laurin- u. Myristinsäureglyceride, also je mehr Cocosfett das Fett enthält. Unter Benutzung der Untersuchungen von HENRIQUES (Ztschr. f. angew. Ch. 11. 338; C. 98. I. 1074) stellt Vf. die Äthylester dar, indem 85 g geschmolzenes Fett bei Butter mit 40, bei Schmalz mit 60 ccm PAe. gemischt und entsprechend mit 70 und 60 ccm alkoh. n. Lauge versetzt werden; dann wird bis zum Klarwerden der Fl. geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zusatz von 100 ccm 99%ig. A. und 200 ccm W. und vorsichtigem Mischen scheidet sich die äth. Lsg. der Ester von der Seifenlsg. Nach wiederholtem Waschen mit A. u. W. in genau einzuhaltendem Verhältnis wird der PAe. verdunstet. Die gewonnenen Ester werden nun der gebrochenen Dest. unterworfen, wofür Vf. genaueste Vorschriften gibt, die im Original nachgelesen werden müssen. Die bis 300° (unkorr.) übergehenden Ester werden in einem in $^1/_5$—$^1/_{10}$ ccm geteilten Zylinder aufgefangen und ihre Menge gemessen. Die so erhaltene Zahl wird *Destillatzahl* genannt. Für Butter schwanken die Destillatzahlen von 2,5—6,1, meist liegen sie zwischen 3,0 und 4,0, für Cocosfett und Palmkernfett von 37,0—42,0 und für Schweineschmalz von 0,5—1,1.

Infolge der großen Unterschiede in der Höhe der Alkohollöslichkeitszahl und Destillatzahl von Butter und Schweinefett einerseits und Cocosfett u. Palmkernfett andererseits lassen sich Verfälschungen ersterer beiden Fette mit letzteren leicht bereits von Zusätzen von etwa 10% an erkennen. Es empfiehlt sich wegen der leichten Ausführbarkeit, erst die Best. der Alkohollöslichkeitszahl, u. im Falle eine Verfälschung vorzuliegen scheint, durch Best. der Destillatzahl das Untersuchungsergebnis zu bestätigen (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 14. 243; C. 1907. II. 1455) (Arbeiten aus dem Pharmazeut. Inst. d. Univ. Berlin 1908.; Sep. vom Vf. 11/8.) R�ühle.

Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren im Wein.* Das neue Verf. beruht auf der Überführung der Ba-Salze der fixen SS. in Carbonate und Titration der letzteren. Man dampft zunächst 100 ccm Wein in einer flachen Porzellanschale auf 3—4 ccm ein, setzt einen Überschuß von A. hinzu, filtriert, verascht das Filter im Muffelofen in einem Porzellantiegel, wägt die so erhaltenen, in A. unl. Salze des Weines u. titriert sie in Ggw. von Helianthin mit einer HNO_3-Lsg. von bekanntem Gehalt. Weitere 100 ccm Wein dampft man ebenfalls auf 3—4 ccm ein, neutralisiert den Rückstand mit Barytwasser und setzt 100 ccm 96%ig. A., der 2% Bariumbromid enthält, hinzu, wodurch die fixen SS. mit Ausnahme von Milchsäure augenblicklich u. vollständig gefällt werden, während die flüchtigen SS. gel. bleiben. Man filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit A. aus, verascht ihn in der oben angegebenen Weise u. titriert die zurückbleibenden Carbonate ebenfalls durch die gleiche HNO_3-Lsg. Die Differenz dieser beiden Titrationen, in H_2SO_4 ausgedrückt, ergibt die Gesamtmenge an fixen SS. In Ggw. von Milchsäure gibt die Methode keine genauen Resultate. Andererseits ist das Verf. nur zur Best. der organischen Acidität verwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 245—47. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Dutoit und **Marcel Duboux**, *Physikalisch-chemische Analyse der Weine.* Die Neutralisierung der Weine, verfolgt durch Messungen der elektrischen Leit-

Digitized by Google

fähigkeit, ermöglicht die gleichzeitige Best. der Sulfate, der Gesamtacidität und der Gerbstoffe in weniger als 1 Stde. Man versetzt den Wein in kleinen Portionen mit einer kons. Alkalilsg. u. bestimmt nach jedem Zusatz die elektrische Leitfähigkeit des Gemisches. Die graphisch dargestellten Werte bilden eine für jeden Wein u. jedes Alkali charakteristische Kurve, welche Vff. die *Neutralisationskurve* nennen. Verwendet man Barytwasser als Alkali, so erhält man die interessantesten Resultate und stets Kurven von der in der Fig. 31 wiedergegebenen Form. Der Teil AB u. die Abszisse Ob entspricht der Fällung der Sulfate. Bis C setzt sich die Neutralisation fort, ohne daß eine weitere Fällung eintritt. Von C bis D erscheinen flockige Ndd. von unbestimmter Zus., die alle Eigenschaften eines Gel zeigen und durch die flockige Ausscheidung der im Wein in negativer, kolloidaler Lsg. enthaltenen Substanzen entstehen. Von D ab steigt die elektrische Leitfähigkeit proportional der zugesetzten Alkalimenge; DE ist eine Gerade. Die Länge der Linie CH ist proportional der im Wein enthaltenen Gerbstoffmenge.

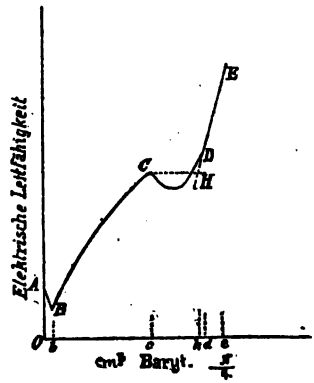


Fig. 31.

Der Punkt C entspricht einer H-Konzentration von sehr annähernd 10^{-7} g pro l. Bei dieser Konzentration tritt bei Lackmus, Alizarin u. Cyanin der Farbenumschlag ein. Methylorange schlägt bei einer H-Konzentration von 10^{-4}, Phenolphthalein bei einer solchen von 10^{-8} um, d. i. die Gesamtacidität zu schwacher, bezw. zu starker Weine.

Die Best. der Sulfate ist ebenso genau, wie eine solche nach dem besten gravimetrischen Verf., die Best. der Acidität dagegen weit genauer, als die bisher übliche, weil sie von der Farbe des Weines völlig unabhängig ist. Die Best. der kolloid gelösten Substanzen ist bisher überhaupt noch nicht ausgeführt worden. Die bei 50 Weiß- und Rotweinen erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß der Gerbstoffgehalt eines natürlichen Weines niemals unter 2,5 g pro l liegt und 6 g übersteigen kann, während nach den üblichen Methoden bei den Weißweinen meistens weniger als 0,5 g gefunden wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 134—37. [13/7.*].)

DÜSTERBEHN.

G. Favrel, *Bestimmung der Säure in Wein.* Zur Best. der S. in Wein müssen stets dieselben Methoden verwendet werden, da sonst verschiedene Resultate erhalten werden. (Ann. chim. analyt. appl. **13**. 315—16. 15/8.) DITTRICH.

Karl Windisch, *Über die Extraktbestimmung im Essig.* Bei der in der gebräuchlichen Weise ausgeführten direkten Best. des Extraktgehaltes im Essig durch Eindampfen des Essigs in einer Pt-Schale und Trocknen des Rückstandes im Trockenschrank bleiben stets noch beträchtliche Mengen Essigsäure im Extrakt zurück, und es werden infolgedessen zu hohe Werte erhalten. Zur Vermeidung dieses Fehlers empfiehlt sich folgendes Verf.: Man dampft 50 ccm Essig in einer Weinextraktplatinschale auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand, ohne ihn zu trocknen, in 50 ccm W., dampft wiederum auf dem Wasserbade ein, trocknet den Rückstand $2^1/_2$ Stdn. im Weinextrakttrockenschrank und wägt. — Bei der für die Praxis bequemeren indirekten Extraktbest. durch Ermittlung der D. einer aus dem Essig durch Abdampfen auf dem Wasserbade und Auffüllen mit W. zu einem bestimmten Volumen hergestellten wss. Extraktlsg. macht sich naturgemäß die gleiche Fehlerquelle geltend. Man verfährt daher zweckmäßig wie folgt: Eine abgemessene

Digitized by Google

Menge Essig wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit W. wieder auf ungefähr das ursprüngliche Volumen gebracht, die Lsg. nochmals vollständig eingedampft, der Rückstand in W. gel. und die Lsg. auf das ursprüngliche Volumen des Essigs aufgefüllt. Man schüttelt um und bestimmt die D. der Extraktlsg. bei 15°; ist dieselbe gleich d, so enthält der untersuchte Essig $\frac{d-1}{0{,}004}$ g Extrakt in 100 ccm. — Die Glasbläserei der Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin N., Seestraße, fertigt eine Essigextraktwage an, welche, bei 15° in die auf die angegebene Weise bereitete Extraktlsg. eingetaucht, sofort den Extraktgehalt des Essigs angibt. (Dtsch. Essigind. **12**. 257—60. 14/8. Hohenheim.)

HENLE.

M. Franke, *Über die Verfahren zur Bestimmung des Morphins, Kodeins und Narkotins im Opium.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten bisher bekannten Untersuchungsmethoden. Die Mängel einzelner Verff. werden durch Kritiken belegt, wodurch sich Fingerzeige für eine weitere Vervollkommnung des Bestimmungsverfahrens ergeben, die sich vielleicht durch Kombinieren einiger Methoden etc. erreichen läßt. (Apoth.-Ztg. **23**. 309—10. 25/4. 318. 29/4. 325—26. 2/5. 350—51. 13/5. 365—66. 20/5. 372—73. 23/5. 381—82. 27/5. 390—91. 30/5. 428 bis 429. 13/6. 456—57. 24/6. 466—67. 27/6. 478. 1/7. 486. 4/7. Braunschweig. Pharm. Inst. der Herzogl. techn. Hochsch.)

BUSCH.

P. Lemaire, *Über eine Farbenreaktion des Alypins und verschiedener Lokalanästhetica.* Erhitzt man wenig Benzoesäure mit konz. H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe, und fügt etwas KNO_3 hinzu, so erhält man eine farblose Lsg.; schüttet man diese abgekühlt in verd. Ammoniak und setzt eine Spur $(NH_4)_2S$ hinzu, so entsteht eine rotbraune Färbung. Es bildet sich nacheinander Sulfobenzoesäure — m-Dinitrobenzoesäure — m-Diaminobenzoesäure. Wendet man dieselbe Rk. auf verschiedene Lokalanästhetika der aromatischen Reihe an [2 ccm H_2SO_4 werden mit 0,05 Substanz erhitzt, 0,4 KNO_3 zugegeben, die erkaltete Lsg. in 25 ccm verd. NH_3 (1 : 2) gegossen und 1 Tropfen $(NH_4)_2S$ zugefügt], so erhält man bei Alypin eine intensiv rotbraune Färbung, ebenso mit Stovain; Novocain gibt schon ohne $(NH_4)_2S$ eine orangerote Färbung, ähnlich auch Subcutin. Die Chlorhydrate von Cocain, Tropacocain, Eucain α u. β geben die Rk. deutlich, Nirvanin, Holocain und Orthoform dagegen nicht. (Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 301—3. 15/8.)

DITTRICH.

Robert M. Chapin, *Die Analyse von Steinkohlenteerkreosotbädern und von Kresylsäurebädern für die Behandlung der Schafräude.* Für die Behandlung der Schafräude werden hauptsächlich zwei Arten von Präparaten hergestellt, Steinkohlenteerkreosot- und Kresylsäurepräparate; erstere werden gewonnen durch Auflösen von Harz in phenolhaltigen Steinkohlenteerölen und Verseifen dieser Prodd. mit wss. Natronlauge, letztere aus Leinölkaliseife und Kresylsäure. Die Präparate enthalten KW-stoffe, Phenole, Pyridin und andere flüchtige Basen, Harzsäuren, Natron und W.; zur Best. dieser Bestandteile sind nun verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, die im folgenden kurz mitgeteilt werden sollen. — Zur Best. des Wassers bringt man 50 g des Präparats in einen Fraktionierkolben und destilliert in einen graduierten Zylinder von 25 ccm Inhalt, bis kein W. mehr übergeht; man läßt abkühlen und liest das Volumen des überdestillierten W. ab. Wenn eine Scheidung des Destillats nicht eintreten will, so fügt man eine abgemessene und nachher in Abzug zu bringende Menge starker NaCl-Lsg. und Bzl. hinzu und schüttelt kräftig durch. — Zur Best. des Alkalis und der Pyridinbasen schüttelt man 10 g des Präparats mit 50 ccm Ä. und genau 30 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 in einem Scheidetrichter, zieht die wss. Schicht ab, wäscht die äth. Schicht

Digitized by Google

wiederholt mit W. aus, erwärmt die vereinigten wss. Extrakte zur Verjagung des Ä., filtriert in einen 300 ccm-Kolben, füllt mit W. bis zur Marke auf, teilt in 2 gleiche Teile und titriert — die eine Hälfte zur vorläufigen Orientierung, die zweite Hälfte genau — mit $^1/_2$-n. NaOH unter Zusatz von Methylorange und Phenolphthalein. Zunächst wird nur Methylorange zugesetzt und titriert bis zum Verschwinden der roten Farbe; alsdann fügt man Phenolphthalein hinzu und titriert weiter, bis Violettfärbung eintritt. Hat man für die Titration mit Methylorange m ccm und für die Titration mit Phenolphthalein noch weitere n ccm $^1/_2$-n. NaOH verbraucht, so sind in dem Präparat 0,31 $(15 - m - n)$ % Na_2O, bezw. 0,471 $(15 - m - n)$ % K_2O, und 0,79 · n % Pyridin enthalten.

Zur Best. der Phenole wägt man 20—50 g des Präparats in einen 500 ccm-Kolben ab, fügt 20 ccm H_2SO_4 (1 : 3) hinzu, destilliert mit Wasserdampf, säuert das Destillat mit etwas H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Bzl. aus; die Benzollsg. schüttelt man mit 15 ccm NaOH (1 : 2), destilliert nahezu alles Bzl. ab, bringt die alkal. Lsg., deren Volumen nicht mehr als 50 ccm betragen soll, in einen Scheidetrichter, säuert mit starker H_2SO_4 (5 : 6) an, bis mit Methylorange saure Rk. eintritt, fügt wiederum Bzl. hinzu, bis die Benzolschicht der wss. Schicht an Volumen nahezu gleich ist, schüttelt durch und läßt 2 Stdn. stehen. Jetzt bringt man in ein 100 ccm fassendes Meßgefäß ca. 15 ccm NaOH (1 : 3) und 1 ccm Bzl., liest das Volumen der wss. Fl. ab, fügt sodann vorsichtig die Lsg. der Phenole in Bzl. hinzu, kontrolliert die Höhe des Meniscus nochmals, schüttelt den Inhalt des Gefäßes kräftig durch, läßt 3 Stdn. stehen und liest das Volumen der wss. Lsg. wiederum ab. Jedes ccm, um welches die NaOH-Schicht zugenommen hat, repräsentiert 1 g Phenole. — Für die Best. der Harzsäuren verwendet man den bei der Wasserdampfdest. der Phenole im Kolben verbliebenen Rückstand. Man extrahiert denselben mit Ä., wäscht das zurückbleibende Harz zur Entfernung der H_2SO_4 mit h. W. aus, löst es alsdann in h. A., destilliert den Ä. der äth. Lsg. ab, vereinigt den Rückstand mit der alkoh. Harzlsg. und titriert einen aliquoten Teil, etwa $^1/_4$ des Ganzen, mit $^1/_2$-n. NaOH; das Ende der Titration ermittelt man durch Tüpfeln mit Alkaliblau. 1 ccm $^1/_2$-n. NaOH entspricht 0,162 g Harzsäure. — In ganz derselben Weise wie die fertigen Präparate lassen sich natürlich auch die zur Herst. dienenden Ingredienzien, die käuflichen *Steinkohlenteeröle* und *Kresylsäuren*, analysieren. (Bull. 107 of the Bureau of Animal Industry of the U. S. Department of Agriculture. 35 Seiten. 17/7. Washington, D. C. Sep. v. Vf.) HENLE.

Technische Chemie.

Emmrich, *Hyros-Rakesches Verfahren.* Vf. schildert die Vorteile der HYROS-RAKschen Batterie, einer Diffusionsbatterie, die ebenfalls aus einer Anzahl von Diffuseuren besteht, in denen die Schnitzel nicht in demselben Diffuseur während des ganzen Diffusionsvorganges verbleiben, sondern aus einem Diffuseur in den nächstfolgenden übergehen. Das Verf. zeichnet sich durch Betriebssicherheit aus, auch resultieren gegenüber der bisherigen Diffusion nur 2 Prodd., Rohsaft u. ausgelaugte Schnitzel. Jegliches schädliche, unnütze Abfall- und Preßwasser ist bei dem neuen Verf. vermieden. Die Bedienung ist sehr einfach, der Kohlenverbrauch gering. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 707—18. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

Robert W. Lesley, *Zement — Gebrauch und Mißbrauch desselben.* In den letzten Jahren hat die Verwendung des aus Portlandzement, Sand, W. und Stein zusammengesetzten *Grobmörtels* als Baumaterial eine außerordentliche Verbreitung

Digitized by Google

in den Vereinigten Staaten angenommen. Während aber der zu verwendende Zement vor seiner Ablieferung stets einer genauen Unters. unterzogen wird, herrscht bei der Darst. des Grobmörtels aus den genannten Ingredienzien viel Willkür. Bei der großen Zukunft, welche dem Grobmörtel beschieden sein dürfte, ist zu wünschen, daß hierin eine Änderung eintritt, und daß nicht nur die übrigen zur Erzeugung des Mörtels dienenden Bestandteile, Sand, W. und Stein, gewissenhaft untersucht werden, sondern auch die Zusammenfügung dieser Bestandteile fachmännisch beaufsichtigt und rationell ausgearbeitet wird. (Journ. Franklin Inst. **166**. 131—46. August.) HENLE.

R. Hoffmann, *Metallhüttenwesen.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 780—81. 15/8. 792—94. 19/8.) BUSCH.

Bernhard Osann, *Die Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen.* Der Vf. berichtet über den Verlauf von Schmelzverss., die auf den RÖCHLINGschen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen in einem Induktionsofen System RÖCHLING-RODENHAUSER stattfanden. Die Verss. beweisen, daß die Verb., als welche der *Schwefel* entfernt wird, *Schwefelcalcium* (vgl. auch GEILENKIRCHEN, S. 834; der Ref.), u. daß eine eisenfreie oder wenigstens ganz eisenarme Schlacke unerläßlich ist. Die Öfen werden mit fl. Einsatz bedient, in Form völlig gefrischten und desoxydierten Eisens, das aus dem Konverter entnommen wird, ausschließlich weiches Flußeisen mit 0,07—0,08% C. Die Entphosphorung wird mit Kalk u. Walzsinter ausgeführt. Die Kohlung des Bades darf nicht eher eintreten, bis die Entphosphorung vollendet und die P-haltige Schlacke entfernt ist, und die Entschwefelung, die nur bei eisenfreier Schlacke möglich ist, kann auch erst hier beginnen. Man hat also die drei aufeinanderfolgenden Perioden: Frisch- und Entphosphorungsperiode, die Kohlungsperiode u. die Entschwefelungsperiode. In der ersten Periode wird der Gehalt an P bis auf 0,010% herabgedrückt. Die Hemmung der Entschwefelung durch einen Fe-Gehalt der Schlacke kann nur durch Zerlegung von entstandenem oder entstehendem CaS nach:

$$FeO + CaS = FeS + CaO,$$

einem stark exothermischen Vorgang, erklärt werden. Der Vf. diskutiert weitere Gründe, welche für die oben dargelegten Schlüsse sprechen.

Zur Entschwefelung wurden zuerst Kalk allein, dann mit Sand, später Manganerze, Calciumcarbid und endlich Ferrosilicium zugesetzt. Die als Ersatz für Kalk vorgeschlagenen und wirksamen Alkalicarbonate sind teuer und greifen das Ofenmauerwerk an; als Hilfsmittel hat sich, abgesehen vom C, das nur bei hartem Flußeisen zur Anwendung gelangen kann, nur Ferrosilicium (als Legierung mit 50% Si) bewährt; die große Verbrennungswärme des Si begünstigt einerseits den Verlauf des Vorgangs $2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$, andererseits läßt sie zwischen Schlacke und Bad und auf der Schlacke eine günstige hohe Temp. entstehen. Calciumcarbid hat sich nicht bewährt; danach ist die Entstehung des Carbids in der Schlacke nur als Begleiterscheinung aufzufassen. Der Gedanke, daß eine gasförmige Verb. (Schwefelsilicium) im Spiele sei, ist nicht ausgeschlossen. (Stahl u. Eisen **28**. 1017—22. 15/7. Clausthal.) BLOCH.

W. Mathesius, *Die Zusammensetzung der Hochofenschlacke in graphischer Darstellung. Graphische Möllerberechnung.* (Vortrag, gehalten auf der Zusammenkunft der „Eisenhütte Düsseldorf".) Vf. gibt zunächst, da mannigfaltigste Nachprüfungen im Laboratorium des Vfs. sich mit der graphischen Darst. BOUDOUARDs (Journal of the Iron and Steel Institut **1905**. I. 339; Stahl u. Eisen **1905**. 1351) nicht ver-

Digitized by Google

einigen ließen, eine neue *graphische Darstellung der Kalk-, Tonerde-, Kieselsäureschmelzen* auf Grund der Originalzahlen von BOUDOUARD (die Konzentration wird in % CaO, Al_2O_3 und SiO_2 in einem Dreieck eingetragen, die Temp. in Ordinaten auf der Dreiecksebene aufgetragen). Ähnlich werden auch die Verss. von RIECKE (Stahl u. Eisen **1908**. 16) über Aluminium-Kalksilicate graphisch dargestellt. Die Linie der reinen Kalksilicate zeigt (besonders deutlich nach RIECKE) zwei Maxima für $CaO \cdot SiO_2$ (Bisilicat) und $2CaO \cdot SiO_2$ (Singulosilicat), sowie zwei eutektische Minima. Auf der Linie der reinen SiO_2-Al_2O_3-Gemische findet sich (nach BOUDOUARD) nur ein schwach ausgebildetes Minimum. Im Raumdiagramm geht (nach RIECKE) vom Calciumsingulosilicat aus ein Hügelrücken in der Richtung auf die Al_2O_3-Ecke zu, so daß Al_2O_3 hier keine chemische Wrkg. auszuüben scheint; erst wenn mehr SiO_2 vorhanden ist als dem Singulosilicat entspricht, zeigt sich eine den F. des Singulosilicats erniedrigende Wrkg. einer wahrscheinlich aus den drei Komponenten sich bildenden Doppelverbb. — Vf. gibt weiter eine *graphische Darstellung von Hochofenschlackenanalysen*, indem an Stelle des Kalks die prozentische Summe der Basen in Rechnung gestellt, und der Gehalt an Schwefelcalcium oder -barium in Abzug gebracht wird, und zwar für die grauen und die weißen Roheisensorten getrennt. Es wird weiter gezeigt, daß diese Darstellungsart sich sehr leicht zu einer graphischen Möllerberechnung an Stelle der bisherigen stöchiometrischen verwenden läßt. — Ohne Wiedergabe der Diagramme ist es nicht möglich, auf den vorwiegend technisches Interesse bietenden Vortrag weiter einzugehen. (Stahl u. Eisen **28**. 1121—42. 5/8. [2/5.] Charlottenburg. Eisenhüttenmännisches Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Belloc, *Okkludiertes Gas in einem besonderen Nickelstahl.* Der fragliche Stahl enthielt etwa 45% Ni und 0,15% C; er bestand aus Draht u. Spänen. Das okkludierte Gas war ein Gemisch von CO_2, CO, H und N; die CO_2 entwich vollständig unterhalb 520°, während der N erst oberhalb dieser Temperatur zu entweichen begann. Aus den Drehspänen wurde das 3,5-fache Volumen an Gas gewonnen; der CO-Gehalt des Gases stieg mit der Temperatur bis auf 75%, während der H sein Maximum bei 540° erreichte und dann ständig abnahm. Der Draht lieferte dagegen das zehnfache Volumen an Gas; die Kurve zeigte hier zwei Maxima, bei 540 u. 830°. Bei 540° entstand ein Minimum an CO und ein Maximum an H; oberhalb dieser Temperatur nahm der CO-Gehalt etwas unregelmäßig zu. Die mittlere H-Menge war hier größer, als bei den Drehspänen. — Die Extraktion des größten Teiles der Gase aus diesem zum reversiblen Typ gehörenden Stahl geht also zu einer Zeit vor sich, wo sich das Fe im γ-, das Ni im β-Zustand befindet. Es war daher zu erwarten, daß Menge u. Zus. des extrahierten Gases einen regelmäßigen Verlauf zeigen würden, was bei den Drehspänen auch zutraf, während beim Draht das Härten vermutlich einen Einfluß auf den Molekularzustand des Stahles ausgeübt hat. Der Unterschied zwischen den aus den Spänen und Drähten extrahierten absoluten Gasmengen kann durch mehrere Hypothesen erklärt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 244—45. [27/7.*].) DÜSTERBEHN.

Herzfeld, *Welches sind die Ursachen der Melassebildung?* Vf. behandelt historisch die Unterss. über Melassebildung, erwähnt genauer die Verss. von SCHUKOW, der fand, daß der Satz: „Kaliumsalze sind positive Melassebildner, Natriumsalze negative Melassebildner" nicht immer zu recht besteht, da diese Verhältnisse sich bei höheren Temperaturen vollständig verschieben. Salpetersaures Kalium wirkt bei 70° fast gar nicht melassebildend, während es bei gewöhnlicher Temp. sich wie alle übrigen Substanzen verhält. Vf. erwähnt des weiteren die Verss. von LEBEDEW, der den Einfluß des essigsauren Kaliums und der anorganischen

Digitized by Google

Salze bei höherer Temp. prüfte. Auch finden sich Angaben über die Menge des in der Melasse vorkommenden essigsauren Kaliums. Betain sowohl als auch Glutaminsäure wurden als starke Melassebildner erkannt. Das Kaliumsalz der letzteren S. wirkt stärker als das Na-Salz. Auch über die Lösungsverhältnisse von Zucker in Schlempe finden sich von SCHUKOW gefundene Angaben. Die Mitteilungen der sich anschließenden Diskussion sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 680—92. Aug. Generalversammlung des Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

v. **Lippmann**, *Die Affinierbarkeit des Rohzuckers.* Nach einer kurzen Definition des Begriffes *Affinition* schildert Vf. die verschiedenen Gründe der schlechten Beschaffenheit des Rohzuckers und gibt Richtungslinien, um diese Mängel in der Industrie abzustellen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 692—707. Aug. Generalversammlung d. Vereins d. Dtsch. Zucker-Industr. Hamburg. 29—30. Mai.) BRAHM.

Holde, *Zur Löslichkeit von Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol und zur Hydrolyse des palmitinsauren Natriums.* Zwei Berichtigungen. I. Gegenüber FREUNDLICH (S. 354) verweist Vf. auf ähnliche Beobachtungen, die er in seinem Werke: „Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphthaindustrie", 1897, S. 142—158, II. Aufl., **1905**, niedergelegt hat. — II. In seinem Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette u. Öle für das Jahr 1907 (S. 816) hat W. HERBIG die Arbeit von R. COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1307; C. **1907**. I. 1401) erwähnt, ohne die darauffolgende Erwiderung von Vf. und SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2460; C. **1907**. II. 447) zu berücksichtigen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. **15**. 191. Aug.) ROTH-Cöthen.

E. Niemeyer, *Protamol und seine Eigenschaften für Appretur und Garnschlichterei.* Protamol ist ein seit ca. 2 Jahren von der Ersten Triester Reiaschäl-Fabriks-Aktiengesellschaft in den Handel gebrachtes Schlicht- und Appreturmittel, welches den gebräuchlichen Stärkepräparaten gegenüber durch einen bedeutenden Eiweißgehalt ausgezeichnet ist. Es enthält Proteine u. Caseine in wasserlösl. Form u. besitzt infolgedessen eine große Klebkraft; ferner verleiht es den Geweben einen vollen, natürlichen Griff. (Färber-Ztg. **19**. 266—67. 15/8. Krefeld.) HENLE.

C. Gavard, *Die Anwendung des Indigos in der Wollechtfärberei.* Die Ausführungen von KERTESZ (S. 549), welche im allgemeinen das Richtige treffen dürften, müssen in einem Punkt berichtigt werden. KERTESZ erklärt, daß Nachchromierungsfarbstoffe der Wollfaser zuträglicher seien als Indigo, doch sollten Verss. über solche Fragen immer nur im Großen in der Praxis ausgeführt werden. Die Praxis hat nun ergeben, daß durch Chromierung u. saure Behandlung weniger die Spinnfähigkeit und Kraft der Wolle beeinträchtigt wird als die Walkfähigkeit, während bei mit Indigo gefärbter Wolle das Gegenteil eintritt. Zu einer allgemeinen Anwendung des Indigos u. der neuen Küpenfarbstoffe in der Praxis im Sinne v. KAPFF's wird es gleichwohl wegen der geringen Reibechtheit dieser Farbstoffe nicht kommen. (Färber-Ztg. **19**. 270—72. 15/8.) HENLE.

Alois Berninger und **Robert Edler**, *Weitere Untersuchungen an Bogenlampenkohlen.* In Fortsetzung früherer Verss. (BERNINGER, SCHUSTER, Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **17**. 28; C. **1907**. II. 433) studierten die Vff. den Einfluß anderer Stromstärken, den Einfluß der Periodenzahl des verwendeten Wechselstroms und den meßbaren Aschenrückstand. Näheres s. im Original. (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **18**. 70—76.) BLOCH.

Digitized by Google

Patente.

Kl. 12p. Nr. 201244 vom 8/10. 1903. [29/8. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von CC-dialkylierten Barbitursäuren.* Die in der Patentschrift 189076 (C. **1908**. I. 76) beschriebene Umwandlung von *Dialkylmalonylguanidinen* (*5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidinen*) in *CC-Dialkylbarbitursäuren* läßt sich auch ohne Zusatz von Nitriten durch einfache Behandlung mit Säuren bewirken. Die monoalkylierten Barbitursäuren lassen sich nach diesem Verf. nicht darstellen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dimethylbarbitursäure* aus *CC-Dimethylmalonylguanidin* und rauchender Salzsäure, sowie von *Diäthylbarbitursäure* aus *CC-Diäthylmalonylguanidin* und rauchender Salzsäure, 10%iger Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure.

Kl. 12q. Nr. 201245 vom 12/6. 1906. [29/8. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von basischen Reduktionsprodukten aus 3,4-Dioxyphenylglyoxim und 3,4-Dioxyphenylalkylglyoximen.* Im Pat. 195655 (vgl. C. **1908**. I. 1435) ist bereits angegeben, daß die nach dem Verf. desselben erhältlichen neuen Körper, das *3,4-Dioxyphenylglyoxim* und die *3,4-Dioxyphenylalkylglyoxime*, zur Darst. von therapeutisch wirksamen (blutdrucksteigernden) Verbb. dienen sollen. Solche werden nun erhalten, wenn man Oxime der genannten Art mit *Metallamalgamen* bei Ggw. von SS., insbesondere mit *Natriumamalgam* und Salzsäure reduziert. Man erhält so aus dem zuerst genannten Oxim nach dem Neutralisieren mit Natriumbicarbonat u. entsprechender Verdünnung eine sofort gebrauchsfähige Lsg. der wirksamen Substanz, die etwa gleich stark wirkt wie eine solche von *Adrenalin*, aber wesentlich weniger toxisch ist. An Stelle von Salzsäure können auch andere SS. Verwendung finden, wie z. B. Oxalsäure, doch ist Salzsäure besonders geeignet, da die wirksame Lsg. dann gleich Kochsalz enthält, das für die Haltbarkeit und für die subcutane Anwendung der Lsg. erwünscht ist. Die wirksame Substanz konnte bisher weder als freie Base, noch in Form ihrer Salze gewonnen werden. Die saure Lsg. der Base stellt eine farblose bis gelbe Fl. dar und gibt mit Eisenchlorid in starker Verdünnung eine intensiv grüne Färbung. Durch Zusatz von Alkali färbt sich die Lsg. braun. Eine Ausfällung der freien Base gelingt nicht, während die in Pat. 157300 (vgl. C. **1905**. I. 315) beschriebenen Basen, gleich dem Adrenalin in W. fast unl. sind. Wie die Lsg. des letzteren wirkt auch die Lsg. der sauren Base gefäßzusammenziehend und setzt auch die Giftigkeit von lokalen Anästheticis bei gleichzeitiger Injektion herab. Das Reduktionsprod. aus *3,4-Dioxyphenylmethylglyoxim* besitzt gleiche chemisch-physikalische u. therapeutische Eigenschaften wie das vorbeschriebene Reduktionsprod. Die höheren Homologen sind von schwächerer Wirkung.

Kl. 21f. Nr. 201283 vom 20/5. 1906. [29/8. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolframmetall.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterial das *Wolframat eines leichter als Wolfram flüchtigen Metalls*, insbesondere Silberwolframat dient, welches einem Reduktionsprozeß, z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom unterworfen wird, wodurch eine Legierung oder ein überaus inniges Gemisch von Wolframmetall mit dem anderen Metall entsteht, woraus das leichter flüchtige Metall vor der Verwendung dieses Materials zu Glüh-

Digitized by Google

körperzwecken durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch den Metallkörper im Vakuum vertrieben wird. Ist die erhaltene Legierung etc. duktil, wie z. B. die mit *Kupferwolframat*, *Silberwolframat und Aluminiumwolframat* erhaltene, so wird man sie vor dem Vertreiben des flüchtigen Metalls durch einen Ziehprozeß in die Form des fertigen Glühfadens bringen. Ist dagegen die Legierung spröde, wie die mit *Eisenwolframat* erhaltene, so wird man das unreduzierte Metallwolframat, mit oder ohne Zusatz eines geeigneten plastisch machenden Mittels, in die Form des Glühfadens bringen u. erst dann reduzieren. Auch können außer dem leichter flüchtigen Metall noch andere Metalle, z. B. *Thorium* oder *Tantal*, in Pulverform oder in Form reduzierbarer Verbb., dem Glühfaden einverleibt werden, die dauernd in dem Faden bleiben.

Kl. 22e. Nr. 201108 vom 10/7. 1907. [6/8. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der brit. Anm. vom 17/7. gewährt.)

Charles Dreyfus, Manchester, und **The Clayton Aniline Co. lim.**, Clayton b. Manchester, *Verfahren zur Herstellung von Indigo*. Dieses neue Verf. besteht darin, daß man *o-Nitrobenzoylessigsäure* mit einem Überschuß von kaustischem Alkali, z. B. Natriumhydrat oder Kaliumhydrat, und mit einem Reduktionsmittel, wie Traubenzucker, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumamalgam oder Zinkstaub, event. unter Anwendung von mäßiger Wärme behandelt. Der Indigo scheidet sich hierbei aus, und seine Abscheidung wird durch Hindurchblasen von Luft durch die M. erleichtert; die Ausbeute beträgt 80% der theoretischen auf den o-Nitrobenzoylessigsäureester berechnet. Durch diese gute Ausbeute unterscheidet es sich vorteilhaft von dem Verf. des Pat. 23785, nach welchem ebenfalls Indigo durch Erwärmen von Verbb. vom Typus: $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH_2X\\NO_2\end{matrix}$ (X = Halogen) mit Alkalien und Reduktionsmitteln in alkoh. Lsg., aber in geringer Ausbeute erhalten wird.

Kl. 22f. Nr. 201262 vom 9/1. 1907. [29/8. 1908].

Gottfried Wegelin, Kalscheuren b. Cöln, *Verfahren zur Herstellung von Ruß*. Um die bei der Erzeugung von Ruß durch explosionsartige Zers. von Gasen, z. B. von *Acetylen*, erzeugte Kraft und Wärme auszunutzen, werden nun die zur Verbrennung und Ausnutzung bestimmten Stoffe (Gasgemische) einer Kraftmaschine (*Verbrennungsmotor*) zugeführt und in derselben unvollkommen verbrannt; oder man komprimiert die zur Zers. bestimmten Gase oder Gasgemische innerhalb einer *Explosionskraftmaschine*, zersetzt sie und gewinnt die dabei auftretende Kraft als Arbeit. Bei der Bauart der Motoren ist naturgemäß Rücksicht darauf zu nehmen, daß der erzeugte Ruß die Zu- u. Abführungswege nicht verstopfen kann; gegebenenfalls ist im schädlichen Raum ein selbsttätig arbeitender Schaber anzuordnen. Als ein besonderer Vorteil dieses Verf. ist noch anzusehen, daß die Maschine Brennstoff und Luft in viel innigerem und genauerem Verhältnis mischt, als dies in einem Ofen geschehen kann. Durch starke Kühlung der Gehäusewandungen der Maschine läßt sich ein Ruß von sehr leichtem Gewicht, also tiefstem Schwarz erhalten. Bei der Zers. explosibler Gase besorgen die sich bewegenden Teile der Maschine selbsttätig sowohl das Ansaugen der Gase in irgendeinem gewünschten genauen Mischungsverhältnis, ferner das Komprimieren der Gase wie auch die Explosion und das Ausstoßen des Ruß- und Gasgemisches, was eine große Vereinfachung der Fabrikation zur Folge hat.

Schluß der Redaktion: den 24. August 1908.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

27. August 1908.

8m. B. 48090. **Orange-Färbungen**, Verfahren zur Erzeugung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 23/10. 1907.

12i. B. 42260. **Salpetersäure**, Verfahren zur Gewinnung von — durch Verbrennung von Stickstoff mit Sauerstoff. Oscar Heinrich Ulrich Brünler, Leipzig-Gohlis und Georg Heinrich Ketiler, Osternburg b. Oldenburg i. Großh. 16/2. 1906.

12i. F. 23372. **Schwefel**, Verfahren zur Gewinnung von — aus durch Hitze zersetzbaren mehrfachen Schwefelmetallen. Dr. Emil Fleischer, Dresden. 20/4. 1907.

12i. S. 25516. **Salpetersäure**, Verfahren zur Darstellung reiner — in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen; Zus. z. Pat. 196112. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Gelsenkirchen. 2/11. 1907.

12i. S. 25532. **Chlorate und Perchlorate**, Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von —, der Alkalien. Dr. Felix Silbermann, Augsburg. 6/11. 1907.

12p. C. 15767. **C C-Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. 11/6. 1907.

12q. A. 15189. **Anilin**, Verfahren zur Herstellung von — und dessen Homologen. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 9/12. 1907.

12q. A. 15272. **p-Phenylendiaminmonosulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm.

Klasse:

A. 15086. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 23/1. 1908.

22h. Z. 5203 u. Z. 5454. **Tauchlacke**, Verfahren zur Herstellung von — mit selbständiger Deckkraft. Dr. Hans Zwick, Neustadt a. d. Haardt. 9/2. 1907. 25/5. 1907.

29b. H. 41263. **Kunstfäden**. Verfahren zur Herstellung von — aus Kupferoxydammoniakcellulose-lösung. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H., Groß-Auheim b. Hanau. 24/7. 1907.

31. August 1908.

12o. C. 15480 u. C. 16878. **Bromisovalerians äureester**, Verfahren zur Darstellung der — von Borneol und Isoborneol. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. 22/2. 1907. 20/1. 1908.

12q. B. 47810. **1.3-Diaminoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von Derivaten des —. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 13/8. 1907.

21f. A. 14962. **Metallfäden**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrische Glühlampen. Dr. Hermann Aron u. Dr. Arthur Geiger, Charlottenburg. 2/11. 1907.

22d. G. 25974. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger — der Anthracenreihe. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 7/12. 1907.

Anzeigen

für das „Chemische Zentralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

Das D. R. P. 157171

„Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen“

ist zu verkaufen oder im Lizenzwege an inländische Fabrikanten zu vergeben. [273]

Anfragen werden weitergegeben durch **Otto Siedentopf, Berlin SW. 68, Friedrichstr. 208.**

In einer **größeren Provinzstadt** in der Nähe von Berlin ist ein

Terrain

mit Bahnanschluß, am schiffbaren Wasser gelegen, preiswert zu verkaufen. Ableitung von Abwässern gestattet. Anfragen sind unter **J. G. 8986** an **Rudolf Mosse, Berlin S.W.** einzureichen. [271]

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1891:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. **Carl Schaedler.**

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Digitized by Google

Verlag von **E. S. Mittler & Sohn**, Königl. Hofbuchhandlung
Berlin, S.W. 68.

Erinnernngen an Eilhard Mitscherlich 1794—1863.

Mit einem Bildnis in Kupferätzung. M. 1.25.

Diese Schrift enthält einen Abriß der Lebensgeschichte und des Wirkens des Professors Eilhard Mitscherlich, eines der Männer, denen Deutschland in hervorragendem Maße das **Aufblühen seiner chemischen Industrie** und die **Hebung des Nationalwohlstandes** verdankt.

Eilhard Mitscherlich

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Mit den Bildnissen Mitscherlichs und Berzelius' in Heliogravure, 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck.

[274]

Herausgegeben von
A. Mitscherlich.
M. 15.—, geb. M. 17.—.

Wer Interesse an den grundlegenden Forschungen der **Mineralogie** besitzt, wer den Gedankengang eines **deutschen Forschers**, gewissermaßen die Geheimnisse des wissenschaftlichen Schaffens kennen lernen will, wird aus diesem Born reichlich schöpfen können. Möge durch dieses Werk der Lebensgang Eilhard Mitscherlichs **unseren jungen Chemikern als leuchtendes Vorbild dienen.**

Chemische Revue.

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf
liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen,** infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

Königliche Technische Hochschule Danzig, Danzig-Langfuhr. [3...

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1908/09 finden vom 20. September bis 28. Oktober 1908 statt. Beginn der Vorlesungen Ende Oktober 1908. Das Programm wird vom Geschäftszimmer gegen Einsendung von 0,60 Mk. einschließlich Porto, in das Ausland gegen 0,80 Mk. versandt.

Der Rektor.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Digitized by Google

NAL LABORATORY,
OCT 7 1908

Nr. 11.
S. 921—1000.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2.
16. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Threlfall (R.), Apparat für Experimente bei hohen Temperaturen und Drucken zum Studium des Kohlenstoffs 921.

Müller (G.) u. Berchem (O.), Sicherheitsnachfüllbürette 921.

Schmatolla (O. K.), Fabrikfilter u. Kontrollgläschen 921.

Gutmann (L.), Gasentwicklungsapparat nach Erper 922.

Stoltzenberg (H.), Filtrierspirale 922.

Müller (G.), Doppelwandige Pipette nach Hüttner 922.

Kraze (F.), Dichtungsmittel für das Laboratorium 922.

Le Rossignol (R.), Feinregulierventil für Hochdruckgase 922.

Allgemeine und physikalische Chemie.

von Lippmann (E. O.), Chemisches bei Marco Polo 923.

Laar (C.), Die formalen Arten der Strukturisomerie 923.

Getman (F. H.), Lösungen einiger Salze, die negative Viscosität besitzen 923.

v. Wogau (M.), Berechnung der Diffusionskonstanten von Nichtelektrolyten in flüssiger Lösung 923.

Müller (E.), Erklärung der Überspannung 923.

McCoy (H. N.), Best. der zweiten Ionisationskonstante zweibasischer Säuren 924.

Chandler (E. E.), Ionisationskonstanten des zweiten Wasserstoffions zweibasischer Säuren 924.

Becquerel (J.), Positive Elektronen 924.

Kichling (K.) und Koenigsberger (J.), Abhängigkeit der selektiven Absorption von der Temperatur und Verhalten der ersten Elektronen eines Moleküls im Innern der Substanz 925.

Digitized by Google

Anorganische Chemie.

Dawson (H. M.), Bildung von Polyjodiden in Nitrobenzollösung. Die chemische Dissoziation der Polyjodide der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale 925.

Parravano (N.) u. Mieli (A.), Saure Phosphate 926.

Colson (A.), Umwandlung des gelösten Phosphors 926.

Hoffmann (J.), Borsulfid aus Ferro- und Manganbor 927.

Hüttner (K.), Einw. der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silicatgläser 927.

Kohlschütter (V.), Kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen 928.

Fischer (F.) u. Hähnel (O.), Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen 928.

Levi (M. G.) u. Migliorini (E.), Oxydation von Ammoniak im Ammoniumpersulfat 929.

Kohn (M.), Doppelsalz des Thalliums 929.

Kraus (Ch. A.), Lagg. von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. B. von Verbb. zwischen Metallen und Ammoniak 929.

Hemsalech (G. A.) u. de Watteville (C.), Flammenspektren des Calciums 930.

Urbain (G.), Zerlegung des Ytterbiums in seine Komponenten 930.

Bongiovanni (C.), Oxydationsprodukte der Ferrisalze 930.

de Kay Thompson (M.) u. Sage (M. W.), Bildungsenergie von Nickelchlorid 931.

Mazzucchelli (A.) und Inghilleri (G.), Komplexe Ozosalze des Wolframs 931.

Levi-Malvano (M.), Derivate eines komplexen Goldphosphorchlorids 932.

Organische Chemie.

Breteau (P.), Tetrachlorkohlenstoff 933.

Carrara (G.) und Bringhenti (A.), Entladungspotentiale der in den Lösungen von Alkalialkoholaten enthaltenen Ionen 933.

Herty (Ch. H.) u. Davis (R. O. E.), Verb. bei der Addition von Ammoniak an Äthylphosphoplatinchlorid 934.

Kahlenberg (L.) u. Koenig (R.), Latente Verdampfungswärme und spezifische Wärme von Methylsilicat 934.

Zeltner (J.), Einw. von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Ketonsäureester 935.

Neuberg (C.), Depolymerisation der Zuckerarten 935.

Irvine (J. C.) u. Gilmour (R.), Glucosederivv. 936.

Bradley (W. P.) u. Hale (C. F.), Reines Kohlendioxyd 936.

McIntosh (D.), Basische Eigenschaften des Sauerstoffs 937.

Levy (L. A.), Fluorescenz der Platincyanide 938.

Cotton (A.) und Mouton (H.), Magnetische und elektrische Doppelbrechung des Nitrobenzols 938.

Mannino (A.) u. di Donato (L.), Halogenierte Anilide 938.

Flürscheim (B.) u. Simon (Th.), Red. aromat. Nitroverbb. zu Azoxykörpern in saurer Lsg. 939.

Zincke (Th.) und Goldemann (J.), Einw von Br auf p-Diphenolmethyläthylmethan: Pseudobromide und Chinone des p-sec.-Butylphenols 942.

Zincke (Th.) u. Birschel (E.), Tetrachlor- und Tetrabromdioxybenzhydrol u. Umwandlungsprodukte 943.

Ciusa (R.) u. Pestalozza (U.), Einw. von Stickstofftetroxyd auf die Aldehydophenylhydrazone 945.

Bacon (R. F.), Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. Ylang-Ylangöl 945.

Darmois (E.), Anomale Rotationsdispersion und Anwendung von Messungen derselben auf das Studium der Zus. des Terpentinöles 947.

Brandel (I. W.), Coniferenöle des Nordwestens 947.

Dziurzyński (M.), Umlagerung des Diphenylhydrozophenyls unter Einw. des Chlorwasserstoffs in Benzollösung 948.

Bargellini (G.) u. Melacini (G.), Homologe des Naphthalins 948.

Franzen (H.) u. Deibel (W.), 7-Oxy-β-naphthylhydrazin 949.

Franzen (H.) u. Eichler (Th.), Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe 950.

Zincke (Th.) u. Tropp (W.), Ditertiäre Alkohole aus Phenanthrenchinon 951.

Marchlewski (L.), Hildt (L.) u. Robel (J.), Chlorophyllgruppe. Einw. von SS. auf Chlorophylle 952.

Marchlewski (L.) und Koźniewski (T.), Chlorophyllgruppe. Umwandlung des Phyllotaonins in Phytorhodine 953.

Marchlewski (L.), Möhrencaroten 953.

Leers (O.), Photomethämoglobin 953.

Kahlenberg (L.) und Brewer (R. K.), Gleichgewicht im System: Silbernitrat und Pyridin 954.

Physiologische Chemie.

Butkewitsch (W.), Umwandlung der Eiweißstoffe in verdunkelten grünen Pflanzen 954.

Borghesani (G.), Italienischer Mais 954.

Andersson (N.), Verhalten des Blutzuckers beim Aderlaß 954.

Meyer (K.), Chemische Natur der hämolytischen Immunkörper 955.

Harzbecker (O.) und Jodlbauer (A.), Zeitlicher Ablauf der Hämolyse bei der Belichtung sensibilisierter roter Blutkörperchen 955.

Haensel (E.), Glykogengehalt des Froschlaiches 956.

Saiki (T.), Chem. Unters. der nichtgestreiften Säugetiermuskeln 956.

Mackinnon (D. L.) u. Vles (F.), Optische Eigenschaften einiger kontraktiler Elemente 956.

Abelous (J. E.) und Bardier (E.), Urohypertensin 956.

Digitized by Google

Lucas (K.), Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit im Nerven 957.
Woolley (V. J.), Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit und der latenten Periode im Muskel 957.
Mc Collum (E. V.) u. Hart (E. B.), V. eines phytinspaltenden Fermentes in tierischen Geweben 957.
Michaelis (L.), Adsorptionsanalyse der Fermente 957.
Neilson (C. H.) und Lewis (D. H.), Einfluß der Nahrung auf die amylolytische Kraft des Speichels 958.
Aron (H.), Kalkbedarf und Kalkaufnahme beim Säugling und die Bedeutung des Kalkes für die Ätiologie der Rachitis 958.
Orgler (A.), Kalkbedarf und Kalkaufnahme beim Säugling und die Bedeutung des Kalkes für die Ätiologie der Rachitis 958.
Hill (L.) und Flack (M.), Wirkung von Kohlendioxydüberschuß und von Sauerstoffmangel auf die Atmung und den Kreislauf 958.
Hart (T. S.), Folinsche Trennungsmethode des Acetons und der Acetessigsäure 959.
Fermi (C.), Tollwutimmunisierungsvermögen der normalen Nervensubstanz des Menschen und Tieres 959.
Dakin (H. D.), Absorptionsgehalt optisch isomerer Körper durch die Wärme 959. — Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus und durch Wasserstoffsuperoxyd 965.
Asher (L.) und Haas (E.), Stickstoffausscheidung und Darmresorption in ihrer Abhängigkeit von Ruhe, Arbeit u. Diurese 959.
Watermann (N.) u. Smit (H. J.), Nebenniere und Sympathicus 960.
Lehmann (K. B.), Wilke (J.), Yamada (J.) und Wiener (J.), Absorption giftiger Gase von Tier und Mensch 960.
Cramer (W.), Assimilation von parenteral eingeführtem Eiweiß 960.
Pringle (H.) u. Cramer (W.), Assimilation von enteral eingeführtem Eiweiß 960.
Gerhartz (H.), Physiologie des Wachstums 961.
de Nicola (R.), Wirkung des Bariumchlorids auf das Herz 961.
Cushny (A. R.), Wirkung von Adrenalin 961.
Brissemoret (A.) und Chevalier (J.), Pharmakodynamische Wirkung des Cyclohexans und einige seiner Derivv. 961.
Wacker (L.), Saponin 962.
Stoeltzner (H.), Einfluß von Strontiumverfütterung auf die chemische Zus. des wachsenden Knochens 962.
Bruni (G.), Physiol. Wirkung isomerer optischer Antipoden auf höhere Organismen 962.
Grünhut (L.), Schweflige Säure in biochemischer Beziehung 962.
Hausmann (W.), Photodynamische Wirkung chlorophyllhaltiger Pflanzenextrakte 963.
Mantoux (C.), Intradermoreaktion des Tuberkulins 963.
v. Fürth (O.) u. Schwarz (K.), Einw. des Jodothyrins auf den Zirkulationsapparat 963.
v. Tappeiner (H.), Osthelder (F.) und Erhardt (E.), Angriffsort der photodynamischen Stoffe bei Paramäcien 964.
Ciusa (R.) und Luzzatto (R.), Hydroxylamin im tierischen Organismus 964.
Pringsheim (J.), Wesen der Alkoholtoleranz 966.
Rammstedt (O.), Verhalten des Chinins im Organismus 966.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Marchoux (E.), Geflügelpest-Virus in vitro 966.
Paris (G.) und Marsiglia (T.), Red. der Nitrate bei der alkohol. Gärung 966.
Lehmann (K. B.) und Sano, V. von Oxydationsfermenten bei Bakterien und höheren Pflanzen 967.
Jorns (A.), Bakterienkatalase 967.
Jacoby (M.) und Schütze (A.), Wirkung von Arsenpräparaten auf Trypanosomen im tierischen Organismus 968.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Selter, Autandesinfektion 968.
Christian, Autandesinfektion 968.
Seligmann (E.), Formaldehydseifenpräparate 968.
Schneider (H.), Diphenyloxalester. Carbolsäure in Tablettenform 969.
Croner (F.) u. Schindler (H.), Carbolsäuretabletten (Diphenyloxalsäureester) 969.
Wagner (B.), Eselinmilch 970.
Wagner (H.) u. Clement (J.), Baumwollsamen und daraus gewonnenes Öl 970.
Hart (F.), Tran von Delphinus Phocaena 971.
Vosseler (J.), Surrogate, Verunreinigungen u. Verfälschungen des Bienenwachses 971.
Lübeck (E.), Alkoholfreie Getränke 971.

Mineralogische und geologische Chemie.

Pöschl (V.), Bez. zwischen chem. Zus., Krystallform, Härte und Dichte 971.
Tacconi (E.), Taramellit, ein neues Eisenbariumsilicat 972. 973.
Hart, Natürliches Eisenhydroxydul 972.
Krystallinischer Kalk im Fichtelgebirge 972.
Johnsen (A.), Radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle 972.
Kreutz (St.), Pargasit 973.
Hampel (J.), Augit 973.
Hillebrand (S.), Aktinolith 974.
Granigg (B.), Zus. der Schneeberger Lagerstätten 974.
Priehäußer (M.), Flußspatgänge der Oberpfalz 974.
Winchell (H. V.), Erzlagerstätten 974.
Knight (N.), Zers. des Dolomits 975.
Lehmann (E.), Eruptivgesteine von der Insel Neupommern und eutektische Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen 975.
Engler (C.), Entstehung des Erdöls 976.
Lauterborn (B.), Biologische Unters. des Rheins 978.

Digitized by Google

Marsson (M.), Biologische Unters. des Rheins 979.
Lacroix (A.), Lava der jüngsten Ätnaeruption 979. — Fumarolenmineralien der Ätnaeruption und Borsäuregehalt der Fumarolen des Vesuvs 979.

Analytische Chemie.

Schloesser (W.), Genauigkeit maßanalytischer Meßgeräte 979.
Baert (C. G.), Unters. von Steinkohlen mit Hilfe von Bleiglätte 980.
Alexander (H.), Gasmessung u. Gasanalyse 980.
Tacke (B.) und Süchting (H.), Best. der Acidität von Böden 980.
Herles (F.), Best. des Zuckers in Melasse- futtermitteln durch Polarisation 980.
Ferraro (A.), Best. der Phosphate im Harn 981. — Säuregehalt der Mehlsorten 986.
Ehrenfeld (R.), Oxydationen mittels Kupferoxydul in stark alkal. Lsgg. 981.
Lavalle (F. P.), Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe des Curcumapapiers 982.
Kahlenberg (L.) u. Krauskopf (F. C.), Trennung von Lithiumchlorid von den Chloriden der anderen Alkalien und von Bariumchlorid 982.
De Mille Campbell (E.) u. Arthur (W.), Best. von Nickel und Chrom in Stahl 984.
Pozzi-Escot (E.), Best. von Nickel und Kobalt 985.
Rupp (E.) und Lehmann (F.), Unguentum Hydrargyri cinereum 985.
Hart (T. S.), Acetonbest. im Harn 985.
Rühle (J.), Nachweis von Saponin 985.
Ost (H.) u. Klein (F.), Ameisensäure im Essig 986.
Sörensen (S. P. L.) u. Jessen-Hansen (H.), Formoltitration stark gefärbter Lsgg. 986.
Pagniello (A.), Säuregehalt der Mehlsorten 986.
Wilkinson (W. P.) u. Peters (E. R. C.), Unterscheidung von roher und erhitzter Milch und Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch 987.
Morres (W.), Säurebestimmungsmethoden der Milch 987.
Fischer (K.) u. Schellens (W.), Wassergehalt des Schweineschmalzes und anderer Fette 987.
Grimaldi (C.), Einfluß der Konservierungsmittel auf die Reichert-Meißl-Zahl der Speisefette 987.
Gregor (G.), Zuckerbest. im Harn mit dem Weidenkaffschen Präzisionsgärungssaccharometer 987.
Hoffmann (W.), Prüfungsverfahren von Sterilkatgut auf Keimfreiheit 988.
Fiora (P.), Sublimatpastillen, Jodkalium- u. Jodnatriumwürfel des Handels 988.

Technische Chemie.

Noll (H.), Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilicate 988.
Frank (A.), Schwefelsaures Ammonium und Kraftgas aus Torf 989.
Hirschwald (J.), Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit 989.
Neumann (B.), Metallhüttenwesen 989.
Ruland-Klein (E.), Aufbereitung von Kohle und Erzen 990.
Tilden (W. A.), Rosten des Eisens 990.
Schmid (A.), Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen 990.
Geilenkirchen (Th.), Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen 990.
Bock (B.), Fluor in Emaillegläsern 990.
Neogi (P.), Red. von Fehlingscher Lösung zu metallischem Kupfer, ein Verfahren zum Niederschlagen glänzender, spiegelähnlicher Kupferschichten auf Glasgefäßen 991.
Masing (H.), Dämpfe aus Äthylalkohol-Wasser-Gemischen 991.
Constam (E. J.) u. Kolbe (E. A.), Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen 992.
Aschan (O.), Petrolsäuren oder Naphthensäuren? 993.
Kuess (V. J.), Verseifung von Petroleum u. anderen Mineralölen 993.
Teodorowicz (A.), Galizische Petroleumöle zur Herstellung des carburierten Wassergases 993.

Patente.

Knoll & Co., Celluloseester aus Cellulose etc. 994*. — Neutrale Säureester aus Santelöl 994*.
Stolle & Kopke, In kochendem Wasser unlösliches Präparat aus Stärke u. Formaldehyd 995*.
Riedel (J. D.), Akt.-Ges., Thebainderivat 995*.
Gnezda (J.), Arseneiweißverbindungen, welche neben Arsen Phosphor- od. Schwefelsäurereste in fester Bindung enthalten 995*.
Chemische Fabrik von Heyden, Schwefel in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten 996*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Anhydride von Acylsalicylsäuren 996*. 997*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Dianthrachinonimide 997*.
Siemens & Halske, Glühfäden für elektrisches Licht 997*. — Dünne Wolframfäden 998*. — Plastische Masse aus Wolframverbb. 998*.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Substantive, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbare Polyazofarbstoffe 998*.
Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Chromierbare o-Oxydisazofarbstoffe 999*.
Kathe (J.), Plastische Massen aus Casein 999*.
Cyanid-Gesellschaft, Gelatinöse Nitrocellulosepulver 999*.
Rudeloff (J.) und Allendorf (A. & W.), Sprengstoff für Granat- u. Torpedofüllungen aus Trinitrotoluol u. Sauerstoffträgern 999*.
Bibliographie 1000.

Digitized by Google

Namenregister.

Abelous, J. E. 956.
Alexander, H. 980.
Allendorff, A. & W. 999.
Andersson, N. 954.
Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy 999.
Aron, H. 958.
Arthur, W. 983.
Aschan, O. 993.
Asher, L. 959.
Bacon, R. F. 945.
Baert, C. G. 980.
Bardier, E. 956.
Bargellini, G. 948.
Becquerel, J. 924.
Berchem, O. 921.
Birschel, E. 943.
Bock, B. 990.
Bongiovanni, C. 930.
Borghesani, G. 954.
Bradley, W. P. 936.
Brandel, I. W. 947.
Breteau, P. 933.
Brewer, R. K. 954.
Bringhenti, A. 933.
Brissemoret, A. 961.
Bruni, G. 962.
Butkewitsch, W. 954.
Carrara, G. 933.
Chandler, E. E. 924.
Chemische Fabrik von Heyden 996.
Chevalier, J. 961.
Christian 968.
Ciusa, R. 945. 964.
Clement, J. 970.
Colson, A. 926.
Constam, E. J. 992.
Cottou, A. 938.
Cramer, W. 960.
Croner, F. 969.
Cushny, A. R. 961.
Cyanid - Gesellschaft 999.
Dakin, H. D. 959. 965.
Darmois, E. 947.
Davis, R. O. E. 934.
Dawson, H. M. 925.
Deibel, W. 949.
De Mille Campbell, E. 983.
Dewey, A. H. 947.
di Donato, L. 938.
Dziurzyński, M. 948.
Ehrenfeld, R. 981.
Eichler, Th. 950.
Engler, C. 976.
Erhardt, E. 964.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 996. 997.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 997.
Fermi, Cl. 959.
Ferraro, A. 981. 986.
Fiora, P. 988.
Fischer, F. 928.
Fischer, K. 987.
Flack, M. 958.
Flürscheim, B. 939.
Frank, A. 989.
Franzen, H. 949. 950.
v. Fürth, O. 963.
Geilenkirchen, Th. 990.
Gerhartz, H. 961.
Gesellschaft für chemische Industrie in Basel 998.
Getman, F. H. 923.
Gilmour, R. 936.
Gnezda, J. 995.
Goldemann, J. 942.
Granigg, B. 974.
Gregor, G. 987.
Grimaldi, C. 987.
Grünhut, L. 962.
Gutmann, L. 922.
Haas, E. 959.
Hähnel, O. 928.
Haensel, E. 956.
Hale, C. F. 936.
Hampel, J. 973.
Hart 972.
Hart, E. B. 957.
Hart, F. 971.
Hart, T. St. 959. 985.
Harsbecker, O. 955.
Hausmann, W. 963.
Hemsalech, G. A. 930.
Herles, F. 980.
Herty, Ch. H. 934.
Hildt, L. 952.
Hill, L. 958.
Hillebrand, S. 974.
Hirschwald, J. 989.
Hoffmann, J. 927.
Hoffmann, W. 988.
Hüttner, K. 927.
Inghilleri, G. 931.
Irvine, J. C. 936.
Jacoby, M. 968.
Jodlbauer, A. 955.
Johnsen, A. 972.
Jorns, A. 967.
Jessen-Hansen, H. 986.
Kahlenberg, L. 954. 982. 934.
Kathe, J. 999.
de Kay Thompson, M. 931.
Kichling, K. 925.
Klein, F. 986.
Knight, N. 975.
Knoll & Co. 994.
Koenig, R. 934.
Koenigsberger, J. 925.
Kohlschütter, V. 928.
Kohn, M. 929.
Kolbe, E. A. 992.
Koźniewski, T. 953.
Kraus, Ch. A. 929.
Krauskopf, F. C. 982.
Kraze, F. 922.
Kreutz, St. 973.
Kuess, V. J. 993.
Laar, C. 923.
Lacroix, A. 979.
Lauterborn, B. 978.
Lavalle, F. P. 982.
Leers, O. 953.
Lehmann, E. 975.
Lehmann, F. 985.
Lehmann, K. B. 960. 967.
Le Rossignol, R. 922.
Levi, M. G. 929.
Levi-Malvano, M. 932.
Levy, L. A. 938.
Lewis, D. H. 958.
von Lippmann, E. O. 923.
Lucas, K. 957.
Lübeck, E. 971.
Luzzatto, R. 964.
Mc Collum, E. V. 957.
Mc Coy, H. N. 924.
Mc Intosh, D. 937.
Mackinnon, D. L. 956.
Mannino, A. 838.
Mantoux, Ch. 963.
Marchlewski, L. 952. 953.
Marchoux, E. 966.
Marsiglia, T. 966.
Marsson, M. 979.
Masing, H. 991.
Mazzucchelli, A. 931.
Melacini, G. 948.
Meyer, K. 955.
Michaelis, L. 957.
Mieli, A. 926.
Migliorini, E. 929.
Morres, W. 987.
Mouton, H. 938.
Müller, E. 923.
Müller, G. 921.
Neilson, C. H. 958.
Neogi, P. 991.
Neuberg, C. 935.
Neumann, B. 989.
de Nicola, R. 961.
Noll, H. 988.
Orgler, A. 958.
Ost, H. 986.
Osthelder, F. 964.
Paguiello, A. 986.
Paris, G. 966.
Parravano, N. 926.
Pestalozza, U. 945.
Peters, E. R. C. 987.
Pöschl, V. 971.
Pozzi-Escot, E. 985.
Priehäußer, M. 974.
Pringle, H. 960.
Pringsheim, J. 966.
Rammstedt, O. 966.
Riedel, J. D. 995.
Robel, J. 952.
Rudeloff, J. 999.
Rühle, J. 985.
Ruland-Klein, E. 990.
Rupp, E. 985.
Sage, M. W. 931.
Saiki, T. 956.
Sano 967.
Schellens, W. 987.
Schindler, H. 969.
Schloesser, W. 979.
Schmatolla, O. K. 921.
Schmid, A. 990.
Schneider, H. 969.
Schütze, A. 968.
Schwarz, K. 963.
Seligmann, E. 968.
Selter 968.
Siemens & Halske 997. 998.
Simon, Th. 939.
Smit, H. J. 960.
Sörensen, S. P. L. 986.
Stoeltzner, H. 962.
Stolle & Kopke 995.
Stoltzenberg, H. 922.
Süchting, H. 980.
Tacconi, E. 972. 973.
Tacke, B. 980.
v. Tappeiner, H. 964.
Teodorowicz, A. 993.
Threlfall, R. 921.
Tilden, W. A. 990.
Tropp, W. 951.
Urbain, G. 930.
Vles, F. 956.
Vosseler, J. 971.
Wacker, L. 962.
Wagner, B. 970.
Wagner, H. 970.
Watermann, N. 960.
de Watteville, C. 930.
Wiener, J. 960.
Wilke, J. 960.
Wilkinson, W. P. 987.
Winchell, H. V. 974.
v. Wogau, M. 923.
Woolley, V. J. 957.
Yamada, J. 960.
Zeltner, J. 935.
Zincke, Th. 941. 943. 951.

Digitized by Google

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

3. September 1906.

12i. V. 6463. **Bleichlauge**, Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von — aus wässerigen Chloridlösungen. Alfred Vogelsang, Dresden-A. 8/3. 1906.

12p. F. 21435. **Anthrapyrimidone**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/11. 1907.

12q. B. 47742. **p-Aminodiazobenzol**, Verfahren zur Darstellung von — und Derivaten desselben. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/9. 1907.

26d. F. 21435. **Gase**, Verfahren zur getrennten Abscheidung von Teer, Wasser und Ammoniak aus —. Walther Feld, Zehlendorf b. Berlin. 5/8. 1906.

53e. W. 29130. **Säuglingsmilch**. Verfahren zur Herstellung von — aus Kuhmilch. Erich Bohlen, Salzdetfurth. 28/1. 1908.

7. September 1908.

12i. B. 48062. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Herstellung von — nach dem Kontaktverfahren. P. Babatz, Rheingönheim. 8/5. 1906.

12i. V. 7108 u. V. 7145. **Persulfate**, Verfahren zur Darstellung von — durch Elektrolyse von Bisulfaten. Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg. 13/4. 1907. 10/5. 1907.

12i. V. 7196. **Natriumpersulfat**, Verfahren zur Darstellung von — durch Elektrolyse von Natriumbisulfat. Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg. 13/6. 1907.

12k. I. 9659. **Ammoniak**, Verfahren zur Gewinnung von — aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und fein verteiltem Wasser oder Wasserdampf über Torf. Gilbert Ward Ireland u. Herbert Stanley Sugden, London. 14/1. 1907.

Klasse:

12o. L. 24898. **Alkalicellulosexanthogenat**, Verfahren zur Darstellung von — in pulverförmigem, wasserlöslichem und haltbarem Zustande aus rohem Alkalicellulosexanthogenat. Hans Lyncke, Berlin. 21/9. 1907.

12q. A. 15083. **Sulfanilsäure**, Verfahren zur Darstellung von — Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. 14/11. 1907.

12q. F. 23895. **Leukodiaminoanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung von — bezw. Diaminoanthrachinonen und ihren hydroxylierten oder sulfurierten Derivaten. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/7. 1907.

22b. F. 24619. **Flavopurpurin**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11/12. 1907.

22c. F. 23760. **Sulfosäure des Coelestinblaues**, Verfahren zur Darstellung einer —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/7. 1907.

22d. F. 23177. **Rotbrauner Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines klaren —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13/3. 1907.

22e. F. 23793. **Brauner Küpenfarbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 8/7. 1907.

21b. T. 12069. **Chemisch widerstandsfähige Behälter**. Verfahren zur Herstellung von — aus mit Gummi überzogenem Metallblech. Dr. Heinr. Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg. 11/5. 1907.

53e. R. 25109. **Vakuum**, Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten im — Sören Peter Rasmussen, London. 16/9. 1907.

Anzeigen

für das „**Chemische Zentralblatt**“ sowie für die „**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin W. 50, Pragerstrasse Nr. 1

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

43 und 491 Seiten gross 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele) und 6 Facsimileblättern. 1893.

= Preis 24 Mark. =

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 11. 16. September.

Apparate.

Richard Threlfall, *Apparat für Experimente bei hohen Temperaturen und Drucken und seine Anwendung zum Studium des Kohlenstoffs.* Der im Original abgebildete App. repräsentiert eine Vereinigung der hydraulischen Presse mit dem elektrischen Ofen und gestattet das Erhitzen kleiner Substanzmengen bis auf den F. der Magnesia unter Drucken von 100 *t* pro 6,45 qcm. Hierbei wird von der praktisch vollkommenen Fl. des krystallisierten Graphits unter hohen Drucken Gebrauch gemacht, der an Stelle komprimierter Gase ein viel sichereres Arbeiten zuläßt und durch seine Leitfähigkeit das elektrische Heizen ermöglicht. Unter diesen Bedingungen wurde nun bei mehreren Verss. mit *Graphit* oder *amorpher Kohle* stets nur weicher, krystallisierter Graphit erhalten, was mit den Resultaten PARSONS' (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie A. 532; C. **1907**. II. 1388) übereinstimmt. — Nach dem jetzigen Stande der Erfahrung über die Umformung des Kohlenstoffs scheint die *Bildung des Diamanten* unter geeigneten Bedingungen nicht so sehr eine Umwandlung des Kohlenstoffs, als vielmehr das Resultat einer Carbidsers. in Ggw. gewisser Stoffe zu sein, die die Krystallisation des Diamanten veranlassen. Diese Stoffe müßten aus der Asche des Diamanten ermittelt werden. Bezüglich der Temp. müßte nur die Bedingung erfüllt sein, daß sie so niedrig ist, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit klein ist. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 131—32. 30/5.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1333—56. Juli.) FRANZ.

Gustav Müller und **O. Berchem**, *Sicherheitsnachfüllbürette mit selbsttätig schließendem Überlauf.* Für Industrielaboratorien, in denen die *Bürette* aus ganz großen Vorratsstandgefäßen gespeist werden muß, haben die Vff. die Zirkulationsbürette (vgl. S. 370) etwas abgeändert. Das Reservoir ist durch ein angeschmolzenes Rohr ersetzt, welches mit dem Vorratsgefäß in Verbindung steht. Das Zirkulationsrohr ist durch ein Überlaufgefäß ersetzt, welches mit einem fein eingeschliffenen, nach oben spitz zulaufenden Deckel versehen ist. Am Überlaufgefäß und an dessen Deckel sind paarweise gegenüberstehende Glashaken angeschmolzen, über welche Gummibänder gezogen werden, um den Deckel fest aufzudrücken. Im Überlaufgefäß befindet sich ein Schwimmer, der oben in einen Konus ausläuft, der seinerseits durch einen Schliff luftdicht in die Mündung des Deckels paßt. Je nach der Stellung des Hahnes kann aus der Bürette titriert oder in dieselbe nachgefüllt werden. Zeichnung und genaue Anweisung siehe im Original. (Chem.-Ztg. **32**. 711. 25/7.) BLOCH.

O. K. Schmatolla, *Fabrikfilter und Kontrollgläschen.* Die Fabrikfilter haben 40 u. 50 cm Durchmesser, bezw. 14—18 l Fassung. Der Filtriertrichter, in den ein großes Faltenfilter eingelegt wird, hat an der Ausflußöffnung nur einen kurzen Stutzen, an welchem ein Gummischlauch angebracht werden kann; er kann in einen

Digitized by Google

kleineren Trichter eingesetzt werden. Bei einem eingesetzten kleinen Glastrichter, Porzellankörbchen oder Emaillekonus kann durch Zwischenschieben einer Federfahne das Abfließen erleichtert werden. — Das *Kontrollgläschen* gestattet, die *Filtration* oder Perkolation einer Fl. auf Klarheit, Farbe oder Schnelligkeit zu kontrollieren. Die aus dem Trichter filtrierende Fl. fällt durch ein Röhrchen in ein kleines Sammelbecken und fließt aus diesem seitlich ab. (Chem.-Ztg. **32**. 758. 8/8.) BLOCH.

L. Gutmann, *Gasentwicklungsapparat nach Erper*. Es wird ein App. beschrieben, der für solche Laboratorien geeignet ist, die größere Mengen an CO_2, H_2S etc. benötigen, und der den Vorteil hat, bei ständiger Benutzung eine vollkommenere Ausnutzung der S. und ein bequemes Ablassen der verbrauchten S. zu gestatten, ohne daß der App. auseinandergenommen werden muß. Näheres ist aus der Abbildung des Originals zu ersehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1798. 21/8. [7/7.] Mittlg. aus dem chem. Lab. der elektrochem. Fabr. Kempen. Rhein.) BUSCH.

H. Stoltzenberg, *Filtrierspirale*. Um schnell zu filtrieren, legt man ein einfaches oder Faltenfilter in die Spirale wie in einen Trichter hinein und hält an dem oberen schräg aufwärts gerichteten Ende fest oder setzt das Ganze in einen gewöhnlichen Trichter. Die filtrierte Fl. läuft an der Spirale entlang, ohne sich jemals zu stauen, wie dies sonst eintritt. Die einzelnen Spiralwindungen sind oben weit und unten eng; die letzte nach unten gebogene Windung der Spirale unterstützt den schwächsten Punkt des Filters, so daß ein Durchreißen an der Spitze nicht leicht eintritt. Die Spirale wird von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, Carolinenstraße 13, angefertigt. D.R.G.M. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1798. 21/8. [24/7.] Halle.) BUSCH.

Doppelwandige Pipette *nach Hüttner*. Zum Pipettieren von h., aus gesättigten Salzlsgg. bestehenden Fll. werden doppelwandige Vollpipetten empfohlen, deren Zwischenwandung nach Art der DEWARschen Gefäße evakuiert ist; sie verhindern die schnelle Abkühlung des Inhalts und damit ein Auskrystallisieren von Salzen. Sie werden von GUSTAV MÜLLER-Ilmenau geliefert. (Chem.-Ztg. **32**. 805. 22/8.) BUSCH.

F. Kraze, *Bequemes Dichtungsmittel für das Laboratorium*. Vf. empfiehlt zur Erzielung luftdichter Abschlüsse bei Schlauchverbindungen an Glasröhren, Stopfendichtungen etc. an Stelle eines Paraffinvergusses od. dgl. gewöhnlichen feuchten *Ton*, der um die zu dichtenden Verbindungen gedrückt wird u. den Vorzug großer Widerstandsfähigkeit gegen Hitze hat. (Chem.-Ztg. **32**. 819. 26/8.) BUSCH.

Robert Le Rossignol, *Ein neues Feinregulierventil für Hochdruckgase*. Das von der Firma C. DESAGA in Heidelberg angefertigte Ventil dient zur Entnahme eines regelmäßig regulierbaren Gasstromes aus einer unter hohem Druck stehenden Bombe in der Laboratoriumspraxis. Das durch ein Gewinde an der Bombe befestigte Ventil ist dadurch charakterisiert, daß das austretende Gas zunächst einen kegelförmigen, durch eine Schraube verschließbaren Raum zu passieren hat; der Winkel des Ventilkegels beträgt 4°. Durch die Kleinheit dieses Winkels wird erreicht, daß bei Drehung der Ventilschraube der freigegebene Gasweg zunächst nur ein sehr geringer ist u. ganz allmählich zunimmt. (Chem.-Ztg. **32**. 820. 26/8. Karlsruhe. Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie.) HEINLE.

Digitized by Google

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Chemisches bei Marco Polo.* Vortrag auf der Hauptversammlung in Jena am 12/6. 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1778—88. 21/8. [23/6.].) BUSCH.

Conrad Laar, *Die formalen Arten der Strukturisomerie.* Vf. versucht alle bekannten Formen von Strukturisomerie nach den Unterschieden in den Bindungsverhältnissen in ein System einzuordnen. Er unterscheidet 38 verschiedene Klassen von Umlagerungen, für die er zahlreiche neue lateinische oder griechische, zum Teil recht komplizierte Benennungen einführt. Da es sich um eine einfache Registrierung überaus zahlreicher Formelbildner handelt, läßt sich der Inhalt nicht in einem kurzen Referat wiedergeben. Experimentelles Material enthält die Arbeit nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 165—200. 1/8. [Mai.] Bonn. POSNER.

Frederick H. Getman, *Untersuchung der Lösungen einiger Salze, die negative Viscosität besitzen.* Es ist bekannt, daß eine Reihe von Salzen die Viscosität des Wassers erniedrigen, z. B. KCl. Nach früheren Verss. des Vf. (Journ. de Chim. physique **5**. 344; C. **1907**. II. 1051) durchläuft die Viscosität-Konzentrationskurve ein Minimum; das Kation erniedrigt die Viscosität des W., während das Anion u. die ungespaltenen Molekeln sie erhöhen. JONES und VEAZEY stellten dann den fördernden Einfluß eines großen Atomvolumens auf die Viscositätsverminderung fest (Amer. Chem. Journ. **37**. 405; C. **1907**. II. 7). Zur weiteren Unters. dieser Frage hat der Vf. die innere Reibung von *Ammoniumchlorid*, *Ammoniumbromid*, *Ammoniumjodid*, *Ammoniumnitrat* u. *Rubidiumjodid* nach der OSTWALD-POISEUILLEschen Methode untersucht. In allen Kurven der NH_4-Salze liegt das Minimum etwa bei gleichen Konzentrationen, bei einer Dissoziation von 70% bei 25°. Temperaturerhöhung vermindert im allgemeinen die Viscositätsänderung bei der Auflösung, möglicherweise infolge Dissoziation von Molekularkomplexen, die bei tieferen Temp. beständig sind. Nach WIEDEMANN soll das Prod. von Viscosität und Äquivalentleitvermögen bei allen Salzlösungen das gleiche sein; dieses Gesetz gilt für Kalium- und Rubidiumsalze, aber nur in erster Annäherung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 721—37. Mai. [März.] Columbia University.) SACKUR.

Max v. Wogau, *Über die Berechnung der Diffusionskonstanten von Nichtelektrolyten in flüssiger Lösung.* Die Diffusionsgeschwindigkeit in cm und sec wird nach einer von EINSTEIN abgeleiteten Formel berechnet, in die außer R und T die Reibung des Lösungsmittels, das Mol.-Gew. und die D. der gel. Substanz, sowie die Anzahl der Molekeln im Grammolekül ($6{,}175 \times 10^{23}$) eingehen.

Voraussetzung ist dabei, daß ein Molekül des Lösungsmittels gegenüber dem des gel. Stoffes klein ist. Es ergibt sich für wss. Lgg. von Nicht- oder Halbelektrolyten eine befriedigende Übereinstimmung mit den im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Experimentaldaten. Die Übereinstimmung ist etwa ebensogut bei der Diffusion von Metallen in Quecksilber. Für Lgg. von Brom und Jod in Bzl. und Schwefelkohlenstoff ist sie schlechter (bis 100% Abweichung), weil hier die Voraussetzung von der relativen Kleinheit der Moleküle des Lösungsmittels nicht mehr zutrifft. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 542—45. 30/7. [3/7.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Müller, *Zur Erklärung der Überspannung.* Der Vf. beschreibt einige Verss., die die Erklärung KAUFLERS (S. 217), die Wirkung der Überspannung sei auf lokale Temperaturerhöhung zurückzuführen, widerlegt. Denn bei der Reduktion

Digitized by Google

von Benzophenon und Acetophenon stellt sich an Bleikathoden ein niedrigeres Kathodenpotential ein als an Pt-Kathoden, obwohl nur an ersteren Reduktion eintritt. Ebenso ist bei der Oxydation von p-Nitrotoluol das Anodenpotential an Bleisuperoxyd niedriger als an Platin. Auch die theoretischen Beweise KAUFLERs erweisen sich bei eingehender Diskussion als unhaltbar. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 429—33. 7/8. [14/7.] Stuttgart.) SACKUR.

Herbert N. Mc Coy, *Zwei neue Methoden zur Bestimmung der zweiten Ionisationskonstanten zweibasischer Säuren.* Eine zweibasische Säure H_2X zerfällt nach den Gleichungen:

$$H_2X = HX' + H'; \quad \frac{HX' \cdot H'}{H_2X} = k_1 \quad \text{und:} \quad HX' = H' + X'';$$

$$\frac{H' \cdot X''}{HX'} = k_2; \quad \text{mithin:} \quad \frac{HX'^2}{H_2X \cdot X''} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Die Konzentrationen HX', H_2X und X'' können berechnet werden, wenn man die wss. Lsg. eines sauren Salzes der S. mit einem Lösungsmittel schüttelt, das nur die ungespaltene S. löst. Der Verteilungskoeffizient derselben wird durch Vers. mit der reinen S. gefunden. Für *Bernsteinsäure* ergab sich auf diese Weise $\frac{k_1}{k_2}$ von der Verdünnung unabhängig zu 15,4, also $k_2 = 0{,}0000043$, da $k_1 = 0{,}0000665$ ist.

Als 2. Methode zur Best. der 2. Ionisationskonstante dient die Messung des Leitvermögens sehr verd. Lsgg. der S. und des neutralen Salzes, wenn die Ionenbeweglichkeiten als bekannt angenommen werden. Die Einzelheiten der Rechnung sind im Referat nicht wiederzugeben. Für *Weinsäure* wurde auf diese Weise $k_2 = 34{,}3 \cdot 10^{-6}$ gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 688—94. Mai. [3/3.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

E. E. Chandler, *Die Ionisationskonstanten des zweiten Wasserstoffions zweibasischer Säuren.* (Vergl. vorsteh. Referat.) Die beiden im vorsteh. Referat angegebenen Methoden werden auf eine größere Reihe von SS. angewendet. Die experimentelle Arbeit erstreckte sich also auf die Best. von Verteilungskoeffizienten und Leitfähigkeiten. Als 2. Lösungsmittel diente Ä., in dem die freien SS. in monomolekularer Form enthalten sind. Die folgende Tabelle gibt die Zahlenwerte für $k_2 \cdot 10^6$, und zwar unter I. die durch Verteilungs-, unter II. die durch Leitfähigkeitsversuche erhaltenen Werte:

Säure	I.	II.	Säure	I.	II.
Oxalsäure	41	49	o-Phthalsäure	3,1	3,9
Malonsäure	2,0	2,1	m-Phthalsäure	27	24
Bernsteinsäure	2,2	2,7	Camphersäure	14	—
Glutarsäure	3,4	2,9	Itaconsäure	2,2	2,8
Suberinsäure	3,7	1,9	Maleinsäure	0,20	0,26
Pimelinsäure	4,4	—	Fumarsäure	22	32
Azelainsäure	3,3	2,4	Monobrombernsteinsäure	25	39
Sebacinsäure	2,6	2,5	Dibrombernsteinsäure	1540	1600.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 694—713. Mai. [3/3.] Kent Chem. Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über positive Elektronen.* Der Vf. diskutiert alle Erklärungsmöglichkeiten für die von ihm kürzlich (S. 567) beobachteten Erscheinungen und kommt zu dem Schluß, daß diese nur durch die Existenz freier positiver Elektronen

Digitized by Google

hervorgerufen sein können. Allerdings ist der Mechanismus ihres Entstehens aus dem Atom noch nicht aufgeklärt. Sowie sie aus dem Bereich der Kathodenteilchen herausgehen, verschwinden sie sofort wieder. Jenseits der Kathode erhält man ein nicht geladenes Strahlenbündel, das aus neutralen Teilchen besteht. Wahrscheinlich vereinigen sich die positiven und die negativen Ionen, und die entstehende neutrale Materie ist möglicherweise ein wichtiger Bestandteil des immer in Vakuumröhren auftretenden Wasserstoffs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 121—25. [14/7.*]; Le Radium **5**. 193—200.) SACKUR.

K. Kichling und **J. Koenigsberger**, *Über die Abhängigkeit der selektiven Absorption von der Temperatur und das Verhalten der ersten Elektronen eines Moleküls im Inneren der Substanz.* Vorläufige Mitteilung. Temperatursteigerung bewirkt bei festen Körpern stets eine Verschiebung des Absorptionsgebietes nach dem Rot zu. In vielen Fällen dehnt sich das Absorptionsgebiet mit steigender Temperatur aus. Die Vff. messen die Absorptionskurven verschiedener fester Körper bei verschiedenen Temperaturen mit dem Mikrophotometer quantitativ (Biotitglimmer, Chlorit, Rutil, Brookit, Staurolith, Uranglas, grünes Chromglas, Jodeosin, Fuchsin, Carmin etc.). Es wird gefunden: Mit steigender Temp. verschiebt sich die Absorptionskurve nach größeren Wellenlängen. Fast stets wird das vom Maximum der Absorption nach größeren Wellenlängen hin gelegene Teilstück der Kurve stärker verschoben als das auf der Seite der kleineren Wellenlängen gelegene, weil sich das Absorptionsgebiet nicht nur verschiebt, sondern auch verbreitert. Die Verschiebung ist um so stärker, je weiter das Maximum nach dem Violett zu liegt. Häufig nimmt mit steigender Temp. die maximale Absorption ab, so daß bei Berücksichtigung der gleichseitigen Verbreiterung des Absorptionsgebietes das Flächenintegral der Absorptionskurve konstant zu bleiben scheint.

Für feste Körper und nicht zu hohe Tempp. eignet sich H. A. LORENTZ' Dispersionstheorie am besten (Dämpfung durch Molekülstöße). Die auf das Elektron wirkende Direktionskraft wird mit steigender Temp. kleiner, der Abstand zwischen Kern und Elektron vergrößert sich. Erreicht er seinen Maximalwert, so genügt schon die Energie der Lichtbewegung, einen Teil zur Abdissoziation zu bringen. Die Gesamtzahl der schwingenden Elektronen ist, bis merkliche Abdissoziation stattfindet, von der Temp. unabhängig. Die Absorption im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet wird bei vielen Substanzen nur durch ein negatives Elektron verursacht.

Aus dem Gesagten ist es leicht erklärlich, warum sich die Absorption grüner und blauer Körper mit der Temp. weit weniger ändert als die von gelben u. roten Körpern. Die bei höherer Temp. stabile Modifikation einer Substanz besitzt ein weiter nach größeren Wellenlängen verschobenes Absorptionsgebiet als die bei niederer Temp. stabile Substanz; ferner hat erstere das bessere Leitvermögen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 537—41. 30/7. [20/7.] Freiburg i/B. Physikal. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Harry Medforth Dawson, *Die Bildung von Polyjodiden in Nitrobenzollösung.* Teil III. *Die chemische Dissoziation der Polyjodide der Alkalimetalle und der Ammoniumradikale.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **85**. 796; C. **1904**. II. 499.) Zur Best. der chemischen Dissoziation in Nitrobenzollsgg. von Kaliumjodid und steigenden Mengen Jod wurde die Zus. derjenigen wss. Lsgg. ermittelt, welche sich im Gleichgewicht mit den Nitrobenzollsgg. befinden. Hierzu wurde bei 18° die Nitrobenzollsg. mit wss. KJ-Lsgg. geschüttelt, deren Konzentration etwas größer

Digitized by Google

und kleiner war als die der Gleichgewichtslsg.; aus der Zus. der wss. Lsgg. nach dem Schütteln wird dann die Zus. der Gleichgewichtslsg. durch Interpolation gefunden, aus der sich mit Hilfe der experimentell bestimmten Verteilungsfaktoren von Jod und Jodkalium zwischen Nitrobenzol und W. die Konzentration des freien Jods im Nitrobenzol berechnen läßt. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich, daß in Nitrobenzol die Polyjodide KJ_9, KJ_7, KJ_5 und KJ_3 existieren, welche durch stufenweise Dissoziation unter Abspaltung von J_2 ineinander übergehen. Eine Lsg. der Zus. KJ_3 enthält 0,016% des durch Thiosulfat bestimmbaren Jods als ungebundenes Jod, und entsprechend die Lsg. KJ_5 2,5%, KJ_7 14%, KJ_9 26%; die mit Jod gesättigte KJ-Lsg. in Nitrobenzol enthält pro KJ 5,50 J_2, von denen 68% gebunden sind, was der Verb. $KJ_{6,5}$ entspricht, so daß in Ggw. von überschüssigem Jod die Dissoziation stark vermindert ist. Die Dissoziation nimmt mit der Verdünnung zu; so beträgt diese in einer Lsg. von 0,48 KJ_9 8,6%, in einer Lsg. von 0,01 KJ_9 36%. Lsgg. gleicher molarer Konzentrationen verschiedener Enneajodide, MJ_9 [M = $N(CH_3)_4$, Cs, Rb, K, NH_4, Na, Li], sind im gleichen Maße dissoziiert, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Polyjodide weitgehend ionisiert sind, und daß das freie Jod durch Zerfall des allen Salzen gemeinsamen Ions entsteht. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 181. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1308—19. Juli. Leeds. Univ. Physical Chemistry Lab.) FRANZ.

N. Parravano und **A. Mieli**, *Saure Phosphate.* Vff. beschreiben die Phosphate NaH_2PO_4,H_3PO_4, KH_2PO_4,H_3PO_4 und $NH_4H_2PO_4,H_3PO_4$, von denen die beiden erstgenannten Salze bereits von STAUDENMAYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **5**. 383) dargestellt worden sind, ihre Löslichkeit in H_3PO_4 und ihr Verhalten gegen W. — *Na-Sals*, NaH_2PO_4,H_3PO_4. B. aus äquimolekularen Mengen von NaH_2PO_4 und H_3PO_4 durch Einengen bis zur Sirupkonsistenz. Lange Nadeln oder kleine Prismen, sehr zerfließlich, bei 126,5° ± 0,5 zu einer homogenen Fl. schm. Zur Best. der Löslichkeit in H_3PO_4 mußte diese völlig wasserfrei gewonnen werden, was durch Erhitzen derselben auf 150—160° bis zum Beginn der B. von Pyrophosphorsäure gelingt. F. der völlig wasserfreien H_3PO_4 40,6°. Bezüglich der Löslichkeit des NaH_2PO_4,H_3PO_4 (und der im folgenden beschriebenen Salze) in H_3PO_4 sei auf die im Original tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Zahlen verwiesen, ebenso bezüglich des Verhaltens der untersuchten Phosphate gegen H_2O. Das Na-Salz zers. sich erst mit größeren Mengen W. — *K-Sals*, KH_2PO_4,H_3PO_4. B. und Aussehen wie das Na-Salz. Entgegen STAUDENMAYER (l. c.) erleidet das Salz bei 127,5° nur teilweise eine Schmelzung nach der Gleichung:

$$x(KH_2PO_4,H_3PO_4) \rightleftharpoons (xH_3PO_4 + yKH_2PO_4) + (x-y)KH_2PO_4,$$

bei 139° erst tritt völlige Lsg. ein. — *NH_4-Sals*, $NH_4H_2PO_4,H_3PO_4$. B. aus einer Lsg. der nötigen Menge $NH_4H_2PO_4$ in w. H_3PO_4. Kleine, glänzende, schwer (nur durch längeres Aufbewahren über P_2O_5) ganz wasserfrei erhältliche Nädelchen, die bei 77—78° zum Teil schmelzen nach dem Schema:

$$x[(NH_4)H_2PO_4,H_3PO_4] \rightleftharpoons [xH_3PO_4 + y(NH_4)H_2PO_4] + [x-y](NH_4)H_2PO_4$$

und bei 118° völlig gel. sind. In Berührung mit W. zers. sich das Salz rasch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 33—41. Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Albert Colson, *Umwandlung des gelösten Phosphors.* In Fortsetzung seiner früheren Versa. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 401; C. **1908**. I. 1251) stellt Vf. fest, daß bei 157° rektifiziertes Terpentinöl weißen P leicht, von rotem, durch Alkali sorgfältig gereinigtem P aber keine Spur löst und auch bei 285° ihn nicht angreift.

Digitized by Google

Weißer P scheidet sich krystallisiert bei Abschluß gegen Luft durch Abkühlung der Terpentinlsgg. ab.

Da die Umwandlung des isolierten weißen P in roten P bei 240—280° sich vollzieht, so tritt durch das Lösungsmittel eine Hemmung der Umwandlung ein, wie durch vergleichende Verss. noch besonders festgestellt wurde. Über 285° ist die Umwandlung in Terpentin- und CS_2-Lösungen vorhanden, und zwar wächst ihre Geschwindigkeit mit steigender Konzentration. D. des bei 265° entstehenden roten P ist etwa 2,094. Auch Sonnenlicht bewirkt in konzentrierten Lsgg. Umwandlung. Als Ursache der Umwandlung nimmt Vf. eine chemische Wrkg. des Lösungsmittels unter intermediärer Reduktion des P an:

$$4\,P\,(weiß) + H_2 = P_4H_2 = 4\,P\,(rot) + H_2.$$

Für diese Deutung spricht die Ggw. von Phosphorwasserstoff u. freiem Wasserstoff, die Vf. beobachtete. Auch für die Umwandlung des isolierten P hält Vf. eine intermediäre Reduktion für wahrscheinlich. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 554 bis 565. August.) LÖB.

J. Hoffmann, *Synthese von Borsulfid aus Ferro- und Manganbor.* (Über die Darst. aus Ferrobor vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1362, auch **20**. 568; C. **1906**. II. 661; **1907**. I. 1816.) Die Hauptausbeute aus Ferrobor ist in 1—2 Stdn. zu erhalten, bei Manganbor dauert die B. von Borsulfid, wenn auch schwächer, viele Stunden an; die Affinität des B zu Mn ist größer als die zu Fe. Daher gestaltet sich die quantitative Ausbeute an Borsulfid aus Manganbor und H_2S nicht günstig. Das Gramm Borsulfid, nach WÖHLERs Methode dargestellt, kostet 1,66 Mark, nach der vom Vf. beschriebenen Methode 6,6—8,4 Pfennig. Der Vf. studierte den Verlauf des Glühprozesses bei Ferrobor und Manganbor; vgl. darüber das Original. — Das Borsulfid entwickelt an der Luft H_2S und wird zuerst beständig leichter, indem es sich in Boroxyd und H_2S zers.; später schwankt das Gewicht infolge der Hygroskopizität des Boroxyds; weniger verändert es sich, wenn es in gut verschlossenen, mit trockenem H_2S gefüllten Flaschen aufbewahrt wird. Auch A. und Laugen zers. es, übersättigte Lauge zers. es nahezu explosiv. Es ist unl. in CS_2, doch finden Deformationen an den Krystallen statt, A. zers. B_2S_3 nur träge, Glycerin langsam unter Verfärbung des Lösungsmittels und Freiwerden von H_2S; mit H_2SO_4 entsteht unter Temperaturerhöhung H_2S und SO_2. — *Ferrobor* ist in Königswasser nicht völlig l., es hinterbleibt eine Gangart mit resistenten Boriden. Die Königswasserlsg. hinterläßt einen konstanten Rückstand von durch S. nicht zersetzbarem Eisenborid der Zus. Fe_2B_4 (19,76% B, 80,32% Fe); das Borid selbst zeigte die Zus. 13,76% Gangart, Spur Sn, 0,3% Cu, 69,03% Fe(Mn), 16,91% B. — *Manganbor* zeigte die Zus. 23,13% Gangart, Spur Sn, 66,12% Mn, Spur Fe, 10,75% B durch Königswasser zersetzbar. Das durch Königswasser aufgeschlossene Borid dürfte der Hauptmenge nach MnB, bezw. eine komplexe Verb. dieser Zus. sein. — Die beiden Boride reagieren mit Halogenen und bilden damit Borhalogene, wie auch komplexe Eisen- und Manganhalogen-Borhalogene. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 127—35. 8/7. [21/5.] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Prag u. Lab. d. Staats-Oberrealschule Elbogen, Böhmen.) BLOCH.

K. Hüttner, *Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silicatgläser.* Phosphorsäure greift oberhalb 300° Quarzgefäße an (vgl. MYLIUS, MEUSSER, Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 221; C. **1905**. I. 1201). Dabei bildet sich eine als Silicylphosphat bezeichnete Verb. Diese entsteht noch leichter durch Erhitzen von feingepulvertem Kieselsäureanhydrid mit überschüssiger Metaphosphorsäure im Quarzrohr, wobei zuerst eine klare Lsg., dann ein weißer, feinkristallinischer Nd

Digitized by Google

entsteht. Nach der Analyse hat er die Zus. $SiO_2P_2O_5$, wie übrigens HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (C. r. d. l'Acad. des sciences **96**. 1052) bereits gefunden haben. Dieselbe Verb. entsteht beim Erwärmen von $SiCl_4 + H_3PO_4$ im Pt-Schälchen. Im Knallgasgebläse zerfällt sie in $SiO_2 + P_2O_5$ im Gegensatz zur Ansicht der älteren Autoren, sogar in der Bunsenflamme kann die Zers. eingeleitet werden, die M. wird amorph und durch W. leicht zers. Durch sd. W. wird die Verb. nicht zers., glüht man sie im Wasserdampfstrom, so verflüchtigt sich H_3PO_4. Gegen starke SS. mit Ausnahme von HF ist sie beständig. Bei gleichzeitiger Ggw. von H_2SO_4 verflüchtigt sie sich. Die Löslichkeit der Kieselsäure in Phosphorsäure steigt mit Temp. und Konzentration. Die Verb. ist als Silicylmetaphosphat, $SiO:(PO_3)_2$ anzusehen und erinnert an das Borylphosphat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 397; C. **1904**. I. 753). Beide existieren in einer wasserhaltigen und einer krystallischen Form.

Phosphorsäure greift auch Glas u. Porzellan an. Natriummetasilicat gibt mit H_3PO_4 Silicylphosphat und Natriummetaphosphat. Natriummetasilicat löst sich in gepulvertem Zustande in geschmolzenem Metaphosphat zu einem klaren Glase, bei Überschuß an letzterem mit Trübung. Natriummetaphosphat löst fein gepulverte Kieselsäure zu einem klaren Glase. Über die Rk. der Phosphorsäure mit anderen Silicaten, z. B. mit Ca, Al, vgl. das Original. Konz. H_3PO_4 erzeugt aus Glas Silicylphosphat, Na-, bezw. K-Metaphosphat, Calciumphosphat, Aluminiumphosphat. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 216—24. 26/7. [15/6.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) MEUSSER.

V. Kohlschütter, *Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen.* (4. Mitteilung: *Entgegnung an die Herren Fischer und Hähnel.*) (S. 382.) Der Hauptunterschied in der vom Vf. und den Herren FISCHER und HÄHNEL benutzten Versuchsanordnung besteht in der von letzteren gewählten Hintereinanderschaltung mehrerer Röhren. Neue Verss. mit Argon u. Wasserstoff zeigten jedoch, daß die Resultate hiervon unabhängig sind, die Veränderung der verschiedenen Variablen ergab in Übereinstimmung mit KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 221; C. **1908**. I. 1872), daß die Zerstäubung der Kathode unter gewissen Bedingungen von der Natur des die Röhre erfüllenden Gases abhängig ist, u. daß Änderungen der Strombedingungen bei verschiedenen Gasen ungleiche Wirkungen ausüben. Unter Umständen können die durch die Gase bedingten Verschiedenheiten sogar zum Verschwinden gebracht werden, und dies ist bei den Verss. von FISCHER und HÄHNEL der Fall. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 417—22. 31/7. [8/7.] Straßburg.) SACKUR.

Franz Fischer und **Otto Hähnel**, *Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* Die wichtigsten Resultate sind bereits früher mitgeteilt worden (S. 382). Die vorliegende Abhandlung enthält die zahlenmäßige Wiedergabe des Versuchsmaterials. Zu bemerken ist, daß bei Hintereinanderschaltung einer Wasserstoff- und einer Argonröhre jene stets heißer wird als diese, vermutlich, weil der Kathodenfall im Wasserstoff stärker ist als im Argon. Eine Verbindungsfähigkeit der Edelgase mit den Metallen anzunehmen, scheint den Vff. noch verfrüht. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 433—37. 7/8. [14/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

V. Kohlschütter, *Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Fischer und Hähnel: Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Unterschiede in den Ergebnissen von FISCHER u. HÄHNEL einerseits u. KOHLSCHÜTTER u. GOLDSCHMIDT andererseits sind nicht durch fehlerhafte, sondern durch die verschiedenartigen Versuchsbedingungen zu erklären. Bei der Zerstäubung

Digitized by Google

spielt offenbar sowohl ein chemischer, wie ein rein thermischer Effekt mit. Der Einfluß des Gases wird um so geringer, je größer der letztere und je leichter flüchtig das verwendete Elektrodenmetall ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 437—39. 7/8. [27/7.] Straßburg.) SACKUR.

M. G. Levi und **E. Migliorini**, *Über die Oxydation von Ammoniak im Ammoniumpersulfat.* (Vergl. Vff., Gaz. chim. ital: **36**. II. 599; C. **1907**. I. 322.) Die Oxydation von Ammoniak in Persulfaten tritt bei 100—50° und sicher auch noch bei niedrigerer Temp. ein sowohl in alkal., wie in neutraler und saurer Lsg., leichter und in stärkerem Grade bei Abwesenheit von Alkali. Mit dem Zusatz von Alkali nimmt die Oxydation ab, wohl weil mit der B. von freiem NH_3 sich die Konzentration der NH_4-Ionen bis zu einer bestimmten Grenze vermindert. Überschreitet die Konzentration an Alkali aber einen bestimmten Wert, so steigt von neuem die Oxydation. Hierbei handelt es sich wohl um eine Oxydation des NH_3 in gasförmigem Zustande, die sich erst bemerkbar macht, wenn die Zersetzungsgeschwindigkeit von Persulfat, die der NH_3-Abspaltung und demnach die aktiven Massen von NH_3 und O_2 in der Gasphase einen bestimmten Wert erreicht haben. In der fl. Phase findet die gewohnte Oxydation der NH_4-Ionen statt, in der gasförmigen Phase und besonders an der Grenze zwischen Fl. und Gas erscheint die direkte Oxydation von NH_3 durch den aus der Lsg. entwickelten O nicht ausgeschlossen. Wenig wahrscheinlich ist dagegen, daß das vorhandene Alkali an sich eine beschleunigende Wirkung auf die Oxydation ausübt, da es sich um einen vollkommen irreversiblen Vorgang handelt. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 10—20. 23/7. 1908. [Februar 1907.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Moritz Kohn, *Ein neues Doppelsalz des Thalliums.* Analog den Alkalimetallen bildet das Thallium ein *Doppelsulfat mit Uranylsulfat.* Zu seiner Darst. löst man das Uranylsulfat in W. und etwas verd. H_2SO_4, versetzt mit der äquimolekularen Menge einer h. konz. Lsg. von Thalliumsulfat und läßt erkalten; beim Umrühren entstehen kompakte, an den Glaswänden adhärierende Krusten gelber Krystalle, die nach HIMMELBAUER rhombische Pinakoidflächen (Winkel von ungefähr 90°) mit sehr kleiner Pyramidenfläche enthalten; wl. in k. W., bildet leicht übersättigte Lsgg. Die Analysenzahlen stimmen auf ein *Thalliumuranylsulfat* mit $3H_2O$, $Tl_2SO_4 \cdot UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 111—13. 8/7. [13/5.] II. Chem. Univ. Lab. Wien.) BLOCH.

Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. II. Über die Bildung von Verbindungen zwischen Metallen und Ammoniak.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1557; C. **1908**. I. 2132.) WEYL hat Verbb. zwischen Ammoniak und den Alkalimetallen gefunden, denen er die Formeln $NaNH_3$ und KNH_3 gegeben hat (Ann. der Physik **121**. 601. 1864), doch kann diese Formulierung den neueren theoretischen Kriterien nicht Stand halten. Die Lsgg. von Metallen in fl. NH_3 bilden ein System von zwei Komponenten, deren Dampfdruck bei Ggw. einer festen Phase bei konstanter Temp. konstant bleiben muß. Bei Änderung der festen Phase, muß der Dampfdruck sprunghaft seinen Wert ändern. Durch allmähliche Verdampfung von NH_3 und kontinuierliche Best. des Dampfdruckes kann man daher entscheiden, ob und welche festen Verbb. die Metalle mit dem NH_3 bilden können. Dampfdruckbestst. des Systems *Lithium—Ammoniak* bewiesen, daß diese beiden Stoffe entgegen der Annahme von JOANNIS u. MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 900; **127**. 685; C. **90**. I. 155; **98**. II. 1241) keine Verb. bilden; dadurch werden auch die Beweise, die JOANNIS für die Existenz der Verbb. $NaNH_3$ und KNH_3 angeführt hat, hinfällig. Dagegen wurde in Übereinstimmung mit

Digitized by Google

MOISSAN die Existenz einer Verb. zwischen Calcium und NH_3 bestätigt. Eine Lsg. von Ca in fl. NH_3 scheidet sich ebenso wie die von Na in 2 fl. Phasen. Die konzentriertere besitzt bei $-32{,}5^0$ einen konstanten Dampfdruck von entweder 47,2 oder 76 cm, je nachdem, ob sie mit der verd., fl. Phase oder dem festen Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Wird dem System dauernd NH_3 entzogen, so fällt der Dampfdruck plötzlich auf 1,8 mm und metallisches Ca scheidet sich aus. Die Zusammensetzung des Systems entspricht bei dieser sprunghaften Änderung des Dampfdruckes der Formel $Ca(NH_3)_6$, während MOISSAN die Formel $Ca(NH_3)_4$ angegeben hatte. Diese Verb. hat dasselbe Aussehen wie die Lsg., d. h. besitzt dieselben optischen Eigenschaften und ferner wie diese metallisches Leitvermögen. Es wird für diese Verb. der Name *Calciumhexammoniat* vorgeschlagen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 653—68. Mai. [14/2.] Lab. of Physic. Chem. Mass. Institute of Technology. Boston.) SACKUR.

G. A. Hemsalech und **C. de Watteville**, *Über die Flammenspektren des Calciums.* Die Vff. haben nach einer bereits früher benutzten Methode das Flammenspektrum des Calciums untersucht. Die Verstäubung des Metalles in dem brennbaren Gase wurde durch Überschlagen eines Funkens zwischen Calciumelektroden erzielt. Die Intensität des Spektrums ist von den äußeren Bedingungen der Flamme abhängig, die Linienzahl jedoch nicht. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt; es sind eine große Zahl von bisher unbekannten Linien aufgefunden worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 188—90. [20/7.*].) SACKUR.

G. Urbain, *Zur Zerlegung des Ytterbiums in seine Komponenten. Neoytterbium und Lutetium oder Aldebaranium und Cassiopeium.* Die beiden neuen Elemente AUER VON WELSBACHS (vgl. S. 573) decken sich in ihren Atomgewichten und Spektren vollständig mit denjenigen, die der Vf. bei Zerlegung des Ytterbiums aufgefunden und zwei Monate früher beschrieben hat (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 406; C. **1908**. I. 1447). Der Vf. erörtert die Prioritätsfrage und kommt zum Schluß, daß die Arbeiten beider Autoren, nach verschiedenen Methoden geleitet, sich gegenseitig bestätigt haben. Die letzthin gegebene Beschreibung des Funkenspektrums des Lutetiums durch AUER VON WELSBACH ist eine vollständigere und exaktere als die des Vfs., doch kann sich der letztere damit nicht in bezug auf diejenigen Linien einverstanden erklären, welche von AUER als den beiden Elementen gemeinsam angesehen werden. (Chem.-Ztg. **32**. 730. 1/8. Paris.) BLOCH.

C. Bongiovanni, *Oxydationsprodukte der Ferrisalze.* Auch erneute Verss. haben die frühere (Gaz. chim. ital. **37**. I. 472; C. **1907**. II. 634) Deutung des Vfs. der Rk. $FeCl_3 + 3KCNS$ bestätigt. Nach TARUGI (Gaz. chim. ital. **34**. II. 326; C. **1905**. I. 260) ist das Salz $FeHC_3O_3N_3S_3$ wie die S. $H_2C_3O_3N_3S_3$ stark rot gefärbt; die roten Lsgg. werden aber schon durch Verdünnung entfärbt. Diese Tatsache ist wohl am einfachsten, entgegen TARUGI, so zu deuten, daß das undissoziierte rote Salz $Fe(CNS)_3$ sich hydrolysiert unter B. von gelbem, kolloidalem $Fe(OH)_3$ und farblosem HCNS. Die von Alkalitartraten, -acetaten, -citraten etc. im System $FeCl_3 + 3KCNS$ bewirkte Entfärbung ist nach Vf. wohl auch so zu erklären, daß das Eisen vom Ferrirhodanat mit den genannten Körpern komplexe Ionen bildet, die das Gleichgewicht $Fe''' + 3CNS \rightleftharpoons Fe(CNS)_3$ verändern und den gefärbten Anteil geringer werden lassen, bezw. zum Verschwinden bringen. Dieselben Verbb., die das Ferrirhodanat entfärben, verhindern bei den Ferrisalzen die Abspaltung des Jods aus Jodkalium. So hindern Oxalsäure, Natriumacetat u. -tartrat bei Ferrisalzen die Jodabspaltung und entfärben gleichfalls Rhodaneisen, während z. B. Essigsäure die Jodabspaltung nicht verhindert und auch nicht entfärbt. Weinsäure

Digitized by Google

hindert nicht die Jodabspaltung, entfärbt jedoch merklich Rhodanat, indem sie schwieriger komplexe Ionen mit Ferrisalzen zu bilden scheint. Die komplexen Ionen werden von kons. SS. zers., dementsprechend nehmen auch die von den genannten Verbb. entfärbten Lagg., stark angesäuert, die ursprüngliche Färbung wieder an. Dasselbe gilt für Lagg. von Ferrisalzen, die ebenfalls nach dem Ansäuern Jod aus Jodiden abspalten. Äth. Lagg. von Rhodaneisen, bereitet durch Sättigen von Rhodansäure mit Ferrihydrat, werden durch Krystalle von KJ entfärbt, und Jod wird freigemacht. — Schließlich prüfte Vf. in einem näher beschriebenen App. die Angaben von TARUGI und REVELLO (Atti della Società Chimica di Roma **1907**. 14/7.), nach denen Eisenchlorid derart oxydierend auf Ferrocyankalium wirkt, daß dabei statt Ferriferrocyanid das Ferrosalz der Oxyferrocyansäure entsteht. Bei Verss. des Vfs. in einer N-Atmosphäre fanden sich bei der Rk. von $FeCl_3$ und Ferrocyankalium Ferrosalze nur in Spuren, so daß also die frühere Anschauung von der B. des Ferroferricyanids bestehen bleibt. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 5—9. 23/7. [Februar.] Modena. Allgem. chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

M. de Kay Thompson und **M. W. Sage**, *Über die freie Bildungsenergie von Nickelchlorid.* Die freie Bildungsenergie des Nickelchlorids kann aus der EMK. (E) der Kette Ni | gesättigte Lsg. von $NiCl_2$ | Pt + Cl_2 berechnet werden. Da aber $NiCl_2$ in Ggw. von W. ein Hexahydrat bildet, so ist diese Kette nicht realisierbar, sondern nur eine solche, die als Bodenkörper das Hexahydrat enthält. Die freie Bildungsenergie des Hexahydrats aus W. und aus dem wasserfreien Salz kann aus dem Dampfdruck der gesättigten Lsg. und dem des reinen W. nach der Formel: $6RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{Lösung}}$ berechnet werden. Daher ist die Bildungsenergie des Hexahydrats: $A_1 = 2E + 6RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{Lösung}}$. Die Bildungsenergie des Dihydrats und des wasserfreien Salzes kann nunmehr in bekannter Weise berechnet werden, falls die Dampfdrucke der Systeme $NiCl_2 \cdot 6H_2O \cdot NiCl_2 \cdot 2H_2O$ und $NiCl_2 \cdot 2H_2O \cdot NiCl_2$ bekannt sind. Als höchster Wert für die EMK. der obigen Kette wurde 1,707 Volt gefunden; die Zersetzungspannung der gesättigten Lsg. ist um etwa 0,1 Volt geringer. Die Ni-Elektrode wurde durch Elektrolyse einer h., neutralen Sulfatlsg. hergestellt.

Der Dampfdruck einer gesättigten $NiCl_2 \cdot 6H_2O$-Lsg. beträgt nach LESCOEUR (Ann. Chim. et Phys. [6] **19**. 533; C. **90**. I. 788) bei 20° 8 mm, der des Systems $NiCl_2 \cdot 6H_2O$—$NiCl_2 \cdot 2H_2O$ 4,6 mm u. der des Systems $NiCl_2 \cdot 2H_2O$—$NiCl_2$ 0,43 mm (neue eigene Verss. im Tensimeter). Mit Benutzung dieser Zahlen ergibt sich die freie Bildungsenergie des wasserfreien $NiCl_2$ aus metallischem Ni u. Cl von Atmosphärendruck zu 74400 cal. Die Bildungswärme ist 74500 cal., also nahezu ebenso groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 714—21. Mai. [14/2.] Elektrochem. Lab. Mass. Inst. of Technol. Boston.) SACKUR.

Arrigo Mazzucchelli und **Giuseppe Inghilleri**, *Über einige komplexe Ozosalze des Wolframs.* Im Gegensatz zum Uran und auch zum Molybdän (vgl. MAZZUCCHELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 966; C. **1907**. II. 883) zeigt das *Wolfram* nur geringe Neigung zur B. von komplexen Ozosalzen; diese sind vielmehr sehr ll. und schwierig zu gewinnen. Rein ließen sich darstellen a) *Natriumozowolframoxalat*, $Na_2C_2O_4, WO_4, 5H_2O$. B. Natriumwolframat wurde mit der äquivalenten Menge Oxalsäure und die Lsg. dann mit etwas überschüssigem, MERCKschem Wasserstoffsuperoxyd (ber. für das Verhältnis $WO_2, C_2O_4Na_2 : H_2O_2$) behandelt. Weiße Kryställchen. b) *Ammoniumozowolframoxalat*, $(NH_4)_2C_2O_4, WO_4, H_2O$.

Digitized by Google

B. Man löst in einer Lsg. von Ammoniumwolframat etwas überschüssiges Ammoniumoxalat, säuert stark mit Essigsäure an und verdampft nach Zusatz von überschüssigem H_2O_2 bei 70—80°. Weiße Krystalle. Das entsprechende c) *Ca-Salz*, CaC_2O_4, WO_4, H_2O, wurde aus Calciumwolframoxalat [bereitet aus einer gesättigten Lsg. von Kaliumwolframoxalat durch $CaCl_2$, weißer, flockiger Nd.] durch Verrühren mit wenig W. bei Ggw. von etwas überschüssigem H_2O_2 und Fällen mit A. erhalten. K- und Ba-Oxowolframoxalate ließen sich bisher in reinem Zustande nicht gewinnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 30—33. 5/7.) ROTH-Cöthen.

Mario Levi-Malvano, *Über Derivate eines komplexen Goldphosphorchlorids.* Die gelbe Lsg. von $AuCl_3$ in wasserfreiem Ä. wird sofort bei Zusatz einiger Tropfen PCl_3 entfärbt, und man erhält bei vorsichtigem Verdampfen farblose Nadeln der *Verb.* $AuCl \cdot PCl_3$. Phosphortrimethyläther reduziert die alkoh. Lsg. von $AuCl_3$ unter Fällung von *Auromethylphosphitchlorid.* Die alkoh. Lsg. von Triphenylphosphin reduziert die alkoh. Lsg. von $AuCl_3$ unter Fällung von *Aurotriphenylphosphinchlorid.* Das Kation Aurotriphenylphosphin hat sich noch stabiler als das Kation Aurotriäthylphosphin erwiesen. Auch ließen sich noch Ammoniakderivate dieser komplexen Au-Verbb. darstellen, die allerdings ziemlich unbeständig waren, und zwar um so unbeständiger, je beständiger das Aurophosphorkation war, dem sie zugehörten; so scheint das Triphenylaurophosphin unfähig zu sein, NH_3 zu absorbieren.

Experimenteller Teil. *Aurophosphorchlorid*, $[AuPCl_3]Cl$. Darst. Man geht besser als von käuflichem $AuCl_3$ von einer Lsg. von Au in Königswasser aus, die man einengt. Man reduziert in einer Porzellanschale im Ölbade, entwässert das gelbe, geschmolzene $AuCl_3$ bei 170—180° und erhöht die Temp. erst dann auf 220°, wenn eine Menge rotbrauner, wasserfreier Kryställchen entstanden ist. AuCl ist bei 200° nicht ganz beständig, mit NH_3 wird es zum Teil reduziert, zum Teil in ein weißes Pulver verwandelt; mit trockenem CO liefert es bei 100° ein Sublimat geringer Mengen farbloser Krystalle; dasselbe Resultat wird bei Einw. von CO auf AuCl in CCl_4 und bei Einw. von Pyridin in CCl_4 erhalten. Die von LINDET (Ann. Chim. et Phys. [6] 11. 177) bereits beschriebene Verb. $AuCl \cdot PCl_3$ entsteht bereits beim Lösen von z. B. 10 g AuCl in 700 g (von PCl_5 freiem) PCl_3. Das ebenfalls von LINDET erhaltene *Auromethylphosphinchlorid*, $[AuP(OCH_3)_3]Cl$, entsteht quantitativ aus der äth. Lsg. von $AuCl \cdot PCl_3$ durch tropfenweisen Zusatz von CH_3OH. Farblose Krystalle, F. 100—101°, bei höherer Temp. sich zers., in w. W. unzers. l., bei längerem Erhitzen mit W. sich zu Gold zers., l. in CH_3OH, A., Ä., Bzl., Chlf., Essigsäure und CCl_4, sll. in NH_3 und Pyridin. Kryoskopische Bestst. in Bzl. ergaben das Mol.-Gew. 425 und 384, Theorie 356,65. Die w. gesättigte, wss. Lsg. entfärbt die gelbe Lsg. von HBr, fällt Alkalibromid, Jodalkali, letzteres unter Reduktion zu Au, KCN, $Fe(CN)_6K_4$ und $Fe(CN)_6K_3$ etc. und bildet das Pt-Salz $[AuP(OCH_3)_3]_2PtCl_6$, gelbliche Nadeln. — *Aurotriäthylphosphinchlorid*, $[AuP(C_2H_5)_3]Cl$. B. aus $AuCl_3$ in alkoh. Lsg. durch Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temp. Lange, farblose Nadeln, bezw. dünne Prismen, F. 80°, bei höherer Temp. sich zers., sonst ziemlich beständig, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Essigsäure, mehr l. in CCl_4, sll. in NH_3 und Pyridin, unl. in k., löslicher in w. W., l. in kons. HCl, ja selbst in w. KOH, Königswasser zers. nur langsam, ebenfalls zers. kons. w. HNO_3. — *Aurotriphenylphosphinchlorid*, $[AuP(C_6H_5)_3]Cl$. B. aus 3 g braunem $AuCl_3$ in 10 g A. durch 5 g Triphenylphosphin, F. 78°, in 10 g A. (Ausbeute 5 g). Sehr beständige gelbe Prismen, bei 180° sich schwärzend und gegen 230° sich zers., unl. in W., etwas l. in A., l. in CCl_4, sll. in wasserfreiem Bzl. und Chlf., unl. in NH_3, sll. in k. Pyridin. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. ergaben die Werte 524 und 532, ber. 494,6. Kons. w. HNO_3 zers. das Salz. Pt-Salz $[AuP(C_6H_5)_3]_2PtCl_6$, gelbe, lange Prismen.

Digitized by Google

Sulfat $[AuP(C_6H_5)_3]_2SO_4$, aus der Lsg. des Salzes in kons. k. H_2SO_4 durch allmählichen Zusatz von W. Farblose Nadeln. — *Auroaminmethylphosphitchlorid*, $AuP(OCH_3)_3(NH_2)Cl$. B. aus einer Lsg. von Auromethylphosphitchlorid in NH_3, bezw. beim Übergießen der Krystalle des Phosphits mit wenig NH_3 oder auf ähnliche Weise. Weiße Krystalle, F. 75—76°, sll. in NH_3, wl. in W.; in wss. Lsg. stark hydrolytisch gespalten. Kons. HCl zers. das Salz, kons. H_2SO_4 löst unter Cl-Entw. — *Auroamintriäthylphosphinchlorid*, $[AuP(C_2H_5)_3(NH_2)]Cl$. B. wie das entsprechende Methylsalz. Farblose Prismen (u. Mk.), bei 90° anfangend sich zu zers. und über 150° sich schwärzend, wl. in W., bei 125° ein weißes Sublimat liefernd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 847—57. 21/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Organische Chemie.

P. Breteau, *Über Tetrachlorkohlenstoff. Seine industrielle Darstellung und seine Anwendungen.* Der Vf. beschreibt zuerst die älteren Methoden der Darst. dieses Körpers nach $CS_2 + 6Cl = CCl_4 + S_2Cl_2$ und nach $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$ und dann einige neue in Frankreich geschützte Verff. — URBAIN (1901) kombiniert obige beide Rkk. Er chloriert CS_2 direkt in Ggw. von pulverigem $AlCl_3$, erhitzt das Gemisch nach der Rk. mit Eisenpulver in einem zweiten Kessel, wodurch die Chlorschwefelverbb. in CCl_4 und S_2Cl_2 übergeführt werden. Das vom S befreite S_2Cl_2 wirkt dann in einem anderen App. auf CS_2 in Ggw. von Eisenfeile. Der krystallisierte S dient wieder zur Darst. von CS_2. — Nach CÔTE und PIERRON (1902) wird die direkte Chlorierung in Ggw. von *Manganochlorid* ausgeführt, das sehr aktiv wirkt und in den reagierenden Fll. unl. ist. In einem ersten Turm (mit Koks und $MnCl_2$) entsteht $CCl_4 + S_2Cl_2$, welch letzteres in einem darunter befindlichen zweiten Turm mit Koks und FeS durch CS_2 bei 60—65° in CCl_4 umgewandelt wird. Der krystallisierte S wird zum Schluß des Kreisprozesses elektrochemisch in CS_2 übergeführt. — Nach COMBES (1901) wird ein Chlorstrom über ein auf Rotglut erhitztes Gemisch von Holzkohle und S geleitet; es entsteht zuerst CS_2, dann CCl_4 und S_2Cl_2. Letzteres zers. sich in Cl und S, und der Kreisprozeß ist geschlossen. Doch ist nach diesem Verf. die Ausbeute an CCl_4 gering, und das Prod. mit Chloräthanverbb. und komplizierteren Chlorschwefelverbb. verunreinigt. — Der Vf. weist auf die Vorteile hin, welche die Verwendung des Überschusses von elektrolytisch hergestelltem Cl zur Fabrikation von CCl_4 bietet, und schildert noch Eigenschaften und Verwendung von CCl_4. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 110 bis 114. 1/8.) BLOCH.

G. Carrara und **A. Bringhenti**, *Über die Entladungspotentiale der in den Lösungen von Alkialkoholaten enthaltenen Ionen.* Die früheren Arbeiten von CARRARA über die Dissoziation in nichtwss. Lsgg. werden kurz rekapituliert. Die Vff. messen die *Zersetzungsspannungen* des *Na-Methylats*, *Äthylats* und *Propylats*; die Messungen werden auf eine Dezinormalelektrode bezogen; die Versuchsanordnung ist die übliche. Die Resultate werden tabelliert und graphisch dargestellt. Die Kurven der anodischen Spannung zeigen in Methyl- und Äthylalkohol einen charakteristischen Knick, der der Entladung eines in kons. Lsgg. existierenden Ions entspricht (0,32—0,34 Volt); ein zweiter, viel weniger ausgesprochener Punkt liegt bei 0,60—0,65 Volt. Bei den Lsgg. des Na in Propylalkohol zeichnet sich überhaupt kein deutlicher Zersetzungspunkt ab, vielleicht weil in diesem Lösungsmittel die Ionenkonzentrationen zu gering sind. Für Lsgg. von NaOH in Methylalkohol, sowie für Lsgg. von Na-Methylat in Methylalkoholwassergemischen liegen die Zersetzungspunkte bei 0,41 und 0,48 Volt. Bei 0,32—0,34 Volt kommen also

Digitized by Google

die OH'-Ionen nicht in Frage, ebensowenig das O-Ion; es bleibt also nur das $CH_3 \cdot O'$- und $C_2H_5 \cdot O'$-Ion. Daß deren Zersetzungsspannungen so nah beieinander liegen, ist nicht verwunderlich. Über den zweiten undeutlichen Zersetzungspunkt, der zu Ionen von sehr geringer Konzentration gehört, läßt sich noch nichts sicheres aussagen. Die kathodischen Zersetzungskurven für Methyl- u. Äthylalkoholat zeigen bei 1,22 Volt einen ganz deutlichen Knick, der Abscheidung des $Na^{\cdot}$ entsprechend. Im Propylalkohol liegt dieser Punkt bei +1,34 Volt. Mit einer Sauerstoffelektrode in kons. Na-Methylatlsg. in Methylalkohol erhalten die Vff. ein absolutes Potential von —0,527 Volt, mit einer Wasserstoffelektrode ein absol. Potential von —0,016 Volt. (Gaz. chim. ital. **38**. I. 698—708. 30/6. [25/2.].) W. A. Roth-Greifswald.

Chas. H. Herty und **R. O. E. Davis**, *Der Charakter der bei der Addition von Ammoniak an Äthylphosphoplatinchlorid entstehenden Verbindung.* Durch Einw. von PCl_5 auf Platinschwamm hat zuerst Baudrimont (Ann. Chim. et Phys. [4] **2**. 47) *Phosphoplatinchlorid*, $PtCl_2 \cdot PCl_3$, u. später Schützenberger (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **17**. 482) durch Einw. von PCl_3 auf das Baudrimontsche Salz die Verb. $PtCl_2 \cdot 2PCl_3$ erhalten. Rosenheim (Ztschr. f. anorg. Ch. **43**. 34; C. **1905**. I. 503) hat gezeigt, daß beständige *Äthoxyderivate* dieser Verbb. erhalten werden können, u. hat durch Mol.-Gew.-Bestst. festgestellt, daß die 1 : 2-Verb. normal, die 1 : 1-Verb. dagegen dimolekular ist, so daß ihre Formeln $PtCl_2 \cdot 2P(OC_2H_5)_3$ u. $[PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$ sind. Diese Tatsachen stehen im Einklang mit der von Werner für die Ammoniakverbb. des Platinchlorids aufgestellten Koordinationstheorie. Dieser Theorie entsprechen auch die Ergebnisse, die Rosenheim bei Einw. von Anilin auf die 1 : 1-Verb. erhalten hat. Dagegen wird bei Einw. von gasförmigem NH_3 nicht, wie zu erwarten wäre, 1 Mol., sondern es werden 2 Mol. NH_3 addiert. Eine solche Verb. müßte nach der Wernerschen Theorie die Formel I. besitzen und müßte diionisch sein.

I. $\left[\begin{matrix}Cl\\ Pt(NH_3)_3\\ P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]Cl$ II. $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\ P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]Cl_2$ III. $\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\ P(OC_2H_5)_3\end{matrix}\right]_2Cl_4$

Rosenheim fand jedoch, daß beide Cl-Atome durch $AgNO_3$ gefällt werden, u. folgerte aus diesem Umstande, sowie aus dem Werte der molekularen Leitfähigkeit bei 25°, daß die Verb. die Formel II. besitzen müsse. Da aber eine solche Formel mit der Koordinationszahl des Platinoplatins nicht im Einklang stehen würde, erteilt Rosenheim dem Doppelsalze die Formel III. Da diese Erklärung nur gezwungen mit der Wernerschen Theorie vereinbar ist, haben Vff. versucht, dieses Salz darzustellen. Nach den Angaben Schützenbergers und Rosenheims wurde die Verb. $[PtCl_2 \cdot PCl_3]_2$ gewonnen, diese in $[PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3]_2$ übergeführt, und auf letztere unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen gasförmiges NH_3 einwirken gelassen. In allen Fällen wurde ein Prod. erhalten, dessen Gehalt an ionisierbarem Cl, an Gesamt-Cl, an Pt und NH_3, sowie dessen molekulare Leitfähigkeit bei 25° der von der Wernerschen Theorie verlangten Formel I. entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1084—89. Juli. [11/3.] Chapel Hill. Univ. of North Carolina.) Alexander.

Louis Kahlenberg und **Robert Koenig**, *Latente Verdampfungswärme und spezifische Wärme von Methylsilicat. Methylsilicat* wurde nach der Gleichung:

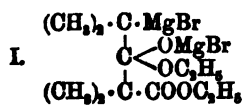
$$SiCl_4 + 4CH_3OH = (CH_3O)_4Si + 4HCl$$

dargestellt; die Verdampfungswärme nach der Methode von Kahlenberg (Journ. of Physical Chem. **5**. 215; C. **1901**. II. 83) und die spez. Wärme nach Berthelot

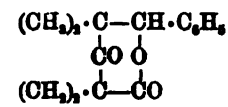
Digitized by Google

bestimmt. Für die erstere ergab sich 46,5 cal., für die letztere 0,5011 zwischen 23 und 115°. Für Siliciumtetrachlorid wurden die entsprechenden Werte 36,1 cal. und 0,1904 zwischen 20 u. 40° gefunden. (Journ. of Physical Chem. **12**. 290—92. April. [Jan.] Lab. of Phys. Chem. University of Wisconsin, Madison.) SACKUR.

J. Zeltner, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Bromoester der Fettsäuren. Neue Synthese von Ketonsäureestern.* Vf. hat früher (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **34**. 119; C. **1902**. I. 1293) durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von p-Tolylaldehyd und α-Bromisobuttersäureäthylester den p-Tolyloxypivalinsäureester erhalten. Er versuchte nun, das Zink durch Magnesium zu ersetzen. Hierbei verläuft die Rk. jedoch anormal und liefert keinen Oxysäureester, sondern eine *Verb.* $C_{16}H_{20}O_3$. Nadeln aus Ä. F. 138—139°. Wird von H_2SO_4 bei 195° nicht wesentlich verändert, ebensowenig von Essigsäureanhydrid bei 145°. Nimmt man an Stelle des p-Tolylaldehyds Benzaldehyd, so entsteht eine *Verb.* $C_{15}H_{18}O_3$. Krystalle aus Ä. F. 134—135°. Kp. 325°; ll. in A. u. Ä., unl. in W. Sehr beständig. Mit 10%ig. Kalilauge entsteht daraus Benzaldehyd und Diisopropylketon. Bei der Darst. der Verb. $C_{15}H_{18}O_3$ entsteht aus Magnesium und *α-Bromisobuttersäureester* zunächst eine *Verb.* $C_{12}H_{22}O_4Br_2Mg_2$. Unbeständige, krystallinische M. Diese liefert mit W. eine *Verb.* $C_{10}H_{18}O_3$. Öl. $Kp._{745,5}$ 201,5—203° (korr.). Dieselbe erwies sich als *Tetramethylacetessigester*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot COOC_2H_5$, u. gibt bei der Ketonspaltung in normaler Weise *Diisopropylketon*. Danach hat die Magnesiumverb. die Konstitution I., u. die *Verb.* $C_{15}H_{18}O_3$ ist *α-Dimethyl-γ-dimethyl-δ-phenyl-δ-oxypropionylessigsäurelacton* (II.) und die *Verb.* $C_{10}H_{20}O_3$ die entsprechende Tolylverb.



I.



II.

Aus Magnesium u. Bromessigester konnten nur harzige Prodd. erhalten werden. *Brompropionsäureester* liefert mit Magnesium neben Propionsäureester *Propionylpropionsäureester*, $CH_3\cdot CH(CO\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot COOC_2H_5$. Fl. $Kp._{766}$ 196,5—197,5° (korr.). — *α-Brombuttersäureester* liefert analog *Butyrylbuttersäureester*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5$. Fl. $Kp._{755}$ 222,8—223,4° (korr.). — *α-Bromisovaleriansäureester* liefert *Valerylvaleriansäureester*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot COOC_2H_5$. Farblose Fl. $Kp._{768,5}$ 237,2—237,4° (korr.). Zum Schluß macht Vf. noch einige Bemerkungen zu der von ihm (Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 393; C. **1908**. I. 2017) aufgestellten Stabilitätsregel. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 97—123. 1/8. [25/2.] Kiew.) POSNER.

Carl Neuberg, *Depolymerisation der Zuckerarten.* Nach einer früheren Wahrnehmung des Vfs. entstehen bei der Kondensation der Glycerose mit verd. Alkali neben Hexosen ein oder mehrere Vertreter der Fünfkohlenstoffzucker in kleinen Mengen, was auf eine voraufgehende Depolymerisation hinweist. Bei Wiederholung der Verss. mit *Glykolaldehyd* kam Vf. zum Ziele bei der Verwendung der kolloidalen Bariumcarbonatverb. in methylalkoh. Lsg. 32,7 g Glykolaldehyd, mit 1000 ccm methylalkoh. Bariumcarbonatlsg. (12 g BaO entsprechend) bei Zimmertemperatur stehen gelassen und öfters geschüttelt, gibt eine fast klare Lsg., die sich nach einigen Tagen gelb färbt. Nach 23 Tagen trat die TOLLENSsche Pentosenrk. schwach, nach 3 Monaten recht deutlich auf; nach längerem Stehen nahm ihre Intensität wieder ab. Nach Abdestillieren des Methylalkohols im Vakuum bei ca. 30° u. Lösen des zurückbleibenden Sirups in verd. HCl wurde die Fl. mit HCl (D. 1,06) destilliert, solange noch Furfurol im Destillate nachweisbar war. Aus dem Destillat

Digitized by Google

konnten 1,24 g p-Nitrophenylhydrason des Furfurols isoliert werden. — Die Unters. zeigt, daß eine Depolymerisation in der Reihe der Monosaccharide möglich ist. (Biochem. Ztschr. 12. 337—41. 8/8. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

James Colquhoun Irvine und **Robert Gilmour**, *Die Konstitution von Glucosederivaten.* Teil I. *Glucoseanilid, -oxim und -hydrason.* Bei der erschöpfenden Methylierung von Glucoseanilid und -oxim mittels Methyljodid und Silberoxyd erhält man Tetramethylglucoseanilid und Tetramethylglucoseoximmethyläther (vgl. IRVINE, MOODY, Journ. Chem. Soc. London **93**. 95; C. **1908**. I. 1043), so daß im Anilid und Oxim die γ-oxydische Bindung anzunehmen ist; in Übereinstimmung hiermit existiert auch das Glucoseanilid in zwei Formen, die durch Löslichkeit, Drehungsvermögen und Bildungsgeschwindigkeit unterschieden sind. Die Unters. des Hydrasons ergab kein Resultat. — *Tetramethylglucoseanilid*, $C_{18}H_{29}O_5N$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 132—134°, $[\alpha]_D^{20} = +236{,}4°$ (c = 3,024 in Aceton). — *Tetramethylglucoseoximmethyläther*, $C_6H_9ON(OCH_3)_5$, Fl., Kp.$_{20}$ 160—165°. — *Glucoseanilid* zeigt Mutarotation, bei welcher die ursprüngliche Rechtsdrehung innerhalb 24 Stdn. den Wert $[\alpha]_D^{20} = -52{,}3°$ (c = 3 in Methylalkohol) erreicht. Verfolgt man die B. des Anilids aus Glucose und Anilin in A. bei 6° polarimetrisch, so tritt zuerst eine Steigerung der Rechtsdrehung ein, die dann langsam wieder abnimmt und schließlich in Linksdrehung übergeht; es entsteht also zuerst β-Glucoseanilid, das sich in α-Glucoseanilid umwandelt. Da sehr kleine Mengen HCl die Mutarotation sehr beschleunigen, so konnte die relative Geschwindigkeit der Hydrolyse nicht bestimmt werden, was auch nicht durch Einw. von Emulsin oder Maltase gelang. Der Enddrehung entspricht im wesentlichen eine reine Form, da kein Material mit einer größeren Linksdrehung und nach rechts erfolgender Mutarotation erhalten werden konnte; auch verläuft die Änderung der Drehung bei der Hydrolyse des Endprod. mittels verd. HCl ohne Schwankungen. Bei erhöhter Temp. nimmt die Linksdrehung ab. Kocht man das Gemisch der α- und β-Form mit viel Essigester oder Ä. aus, so läßt sich eine partielle Trennung erzielen, da die α-Form leichter l. ist. Die Mutarotation des Anilids in W. verläuft sehr schnell, doch wird wegen der beginnenden Hydrolyse kein Endwert erhalten. Während *Tetramethylglucoseanilid* in Aceton keine Mutarotation (l. c.) zeigt, $\frac{1}{10}$ t diese nach Zusatz einer Spur HCl mit großer Geschwindigkeit ein; in Methylalkohol ist eine langsame, aber große Drehungsabnahme zu beobachten. Die erreichte Enddrehung, $[\alpha]_D^{20} = +47°$, scheint ein Gleichgewicht von α- und β-Form zu bedeuten, da bei der Hydrolyse mit 10%ig. HCl $[\alpha]_D$ zuerst noch um ca. 20° sinkt, um dann auf den Wert für Tetramethylglucose zu steigen; beim Erhitzen wandelt sich die β-Form in die α-Form um. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1429—41. Juli. Univ. of St. Andrew. Chem. Res. Lab.) FRANK.

W. P. Bradley und **C. F. Hale**, *Reines Kohlendioxyd.* PICTET (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 43. 64) hat gezeigt, daß eine kleine Menge einer in einer Fl. gelösten Substanz die kritische Temp. in ebenso starkem Maße beeinflußt, wie den Kp. Das von ANDREWS (Phil. Trans. **186**. 209) bei Unters. des kritischen Zustandes benutzte *Kohlendioxyd* enthielt auf 500—1000 Volumenteile 1 Tl. Verunreinigungen, während der Gehalt des reinsten bisher dargestellten CO_2 an Verunreinigungen 1 : 10000 (KUENEN, Philos. Magazine **40**. 173) beträgt. Eine hartnäckige Fehlerquelle bei Bestst. der kritischen Temperatur von CO_2 sind Spuren atmosphärischer Gase, die sich in dem verflüssigten CO_2 lösen. Vff. haben für Unterss. des kritischen Zustandes CO_2 dargestellt, dessen Gehalt an von KOH nicht absorbierbaren Verunreinigungen zwischen 1 : 30000 u. 1 : 40000 Volumtln. schwankt. Aus natürlichen Carbonaten läßt sich CO_2 von solcher Reinheit nicht darstellen,

Digitized by Google

weil es auf keine Weise möglich ist, die eingeschlossenen atmosphärischen Gase vollkommen zu entfernen. Vff. verwandten Natriumdicarbonat und chemisch reine H_2SO_4. Betreffs der Einzelheiten der Darstellungsmethode und der angewandten Apparatur muß auf das Original und dessen Abbildung verwiesen werden. Erwähnt sei nur, daß eine merkbare Durchlässigkeit von Kautschukschläuchen für atmosphärische Luft gegen Druck beobachtet wurde, und daß deshalb Kautschukverbindungen, soweit sie nicht vermieden werden konnten, mit Hg-Sicherungen versehen wurden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1090—96. Juli. [24/3.] Middletown, Conn. WESLEYAN Univ.) ALEXANDER.

D. Mc Intosh, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.* v. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1201; C. **1902**. I. 997) haben Verbb. von O-Basen, wie Äthern, Alkoholen, Estern mit SS., wie Ferrocyanwasserstoffsäure, beschrieben. Wenn Ferrocyanwasserstoffsäure in der einfachsten Form an die O-Base gebunden wäre, so müßten sich 4 Mol. der Base mit einem Mol. der S. vereinigen. Da dies bei einigen der von v. BAEYER u. VILLIGER beschriebenen Salze nicht der Fall ist und diese Salze wasserhaltig sein könnten, hat Vf. einige Verss. zur Darst. von *Verbb. der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton u. Äther* ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die erhaltenen Verbb. nicht Verbb. des vierwertigen O sind, daß vielmehr bei den Alkoholverbb. Alkohol nur als Krystallalkohol zugegen ist, während mit Aceton und Äther feste Lagg. gebildet werden.

Verss. mit Äther und Aceton. Reine *Ferrocyanwasserstoffsäure* (dargestellt aus kons. Kaliumferrocyanidlsg. durch wiederholtes Fällen mit HCl und Äther) ist in Ä. unl., nimmt aber beim Kontakt mit Ä. unter Wärmeentw. an Volumen zu. Das entstehende Prod. soll nach BROWNING 2 Mol. Ä. auf 1 Mol der S. enthalten, während v. BAEYER u. VILLIGER 2,7 Mol. fanden. Das vom Vf. durch Überleiten von Ätherdämpfen bei 35° erhaltene Prod. enthielt 2,3 Mol. Ä. Verss., die Verb. bei niedriger Temp. darzustellen und zu trocknen, verliefen negativ. Durch Absaugen wird Ä. entfernt und die Menge der gefundenen S. hängt von der Zeit u. der Methode des Trocknens ab. Daß eine feste Lag. und keine Verb. vorliegt, wurde durch Messungen des Dampfdruckes bei Temperaturen zwischen 8,5 u. 32,6° nachgewiesen. Der zu den Messungen benutzte App. war so konstruiert, daß Anteile des Ä. abdest. werden konnten, ohne daß der App. geöffnet zu werden brauchte.

Beim Vermischen von Aceton mit Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht zuerst eine stückige M., die nach dem Zerreiben im Mörser unter Volumenvergrößerung und geringer Wärmeentw. noch mehr Aceton aufnimmt. Der Säuregehalt des so dargestellten Prod. und auch der Säuregehalt des Prod., das beim Überleiten von Acetondämpfen über die S. entsteht, schwankt, wie beim Ätherprod., mit der Zeit des Trocknens. Die bei Tempp. zwischen 17 und 45,5° ausgeführten Dampfdruckmessungen führten zu entsprechenden Resultaten, wie beim Ätherprod.

Verbindungen mit Methyl- u. Äthylalkohol. Ferrocyanwasserstoffsäure löst sich leicht in Äthylalkohol. Beim Abkühlen der Lag. scheiden sich Krystalle aus, die scharf bei —45° schm. Sie enthielten nach dem Trocknen durch Saugen bei —80° 35,7% Säure. $H_4Fe(CN)_6 \cdot 10C_2H_6O$ enthält 32%, $H_4Fe(CN)_6 \cdot 8C_2H_6O$ 37% Säure. Ähnliche, bei —33° schm. Krystalle entstehen aus Methylalkohol. Diese beiden, bei niedriger Temp. dargestellten Alkoholate sind bedeutend komplexer, als die von v. BAEYER und VILLIGER beschriebenen. Sie enthalten auf 1 Mol. S. ca. 10 Mol. Alkohol. In keiner ihrer Eigenschaften unterscheiden sie sich von Salzen, die Krystallwasser oder Krystallalkohol enthalten. Daß die Komplexität mit fallender Temp. wächst, entspricht dem Verhalten vieler hydratisierter Salze.

Am Schluß der Abhandlung beschreibt Vf. noch einige von im dargestellte

Digitized by Google

Verbb. von Sauerstoffbasen mit Halogenhydriden. *Essigsäure* löst sich in verflüssigtem HBr oder HJ unter beträchtlicher Wärmeentw. und B. viscöser Fll., aus denen sich beim Stehen krystallinische, schwer zu reinigende Substanzen abscheiden. Die HBr-Verb. schm. bei 5°, die HJ-Verb. bei —50°. Es scheinen sich 2 Mol. HX mit 2 oder 3 Mol. Essigsäure zu vereinigen. — *Methyläthyläther* löst sich gleichfalls unter starker Wärmeentw. in HBr oder HJ. Die beim Stehen sich ausscheidenden weißen Krystalle enthalten, wie bei den entsprechenden Verbb. des Dimethyl- u. Diäthyläthers, 1 Mol. Äther auf 1 Mol. HX. Die Verbb. der verschiedenen Äther mit HBr u. HJ haben folgende FF.: $(CH_3)_2O \cdot HJ$ —15°, $(CH_3)_2O \cdot HBr$ —22°, $(C_2H_5)_2O \cdot HJ$ —18°, $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$ —40°, $(CH_3)(C_2H_5)O \cdot HJ$ —22°, $(CH_3)(C_2H_5)O \cdot HBr$ —30°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1097—1104. Juli. [Febr.] Montreal. Mc Gill Univ.) Alex.

Leonard Angelo Levy, *Die Fluorescenz der Platincyanide.* Wie das Ba-Salz (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 378; C. **1908**. I. 1382) existiert auch das Calciumplatincyanid in zwei chemisch u. krystallographisch identischen Formen; Anzeichen für diese Eigenschaft sind auch beim Cersalz vorhanden. Die Fluorescenz eines Platincyanids unter dem Einfluß von Radium zeigt sich gewöhnlich in einer bestimmten Hydratstufe; die wasserfreien Salze fluorescieren kaum oder garnicht. Die Magnesium-, Erbium-, Yttrium-, Thallium- und Uranylsalze fluorescieren nicht. Die Maxima der Fluorescenzspektren der Alkalisalze verschieben sich mit steigendem At.-Gew. des Metalles zum violetten Ende des Spektrums. Das Auftreten elektrischer Ladungen auf Krystallen, die unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht fluorescierten, konnte nicht beobachtet werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 178. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1446—63. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) Frank.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Magnetische und elektrische Doppelbrechung des Nitrobenzols; Variation mit der Wellenlänge.* Die Existenz magnetischer Doppelbrechung in reinen, aromatischen, flüssigen Verbb. ist bereits früher bewiesen worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 229. 870; C. **1907**. II. 1381). Es werden nunmehr Verss. an *Nitrobenzol* ausgeführt, die sich mit dem Einfluß der Wellenlänge auf diese Erscheinungen befassen. Der Winkel, der die magnetische Doppelbrechung darstellt, wächst regelmäßig mit abnehmender Wellenlänge, und zwar etwas rascher als ihr reziproker Wert. Das Kerrsche Phänomen ist in Nitrobenzol außerordentlich groß, und zwar bei 22° für gelbes Licht 97mal so groß wie für Schwefelkohlenstoff. Die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung ist etwa ebenso groß wie die der magnetischen. Auch der Einfluß der Temperatur ist auf beide Erscheinungen der gleiche. Offenbar sind diese daher beide durch die gleiche Anordnung der Molekeln bedingt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 193—95. [20/7.*].) Sackur.

A. Mannino und **L. di Donato**, *Über die Darstellung halogenierter Anilide.* Im Anschluß an die Unterss. von A. Schloss (Inaug.-Dissert., Lausanne, **1901**) u. von Verda (Gaz. chim. ital. **32**. II. 20; C. **1902**. II. 893) haben Vff. auf die verschiedenen Acetanilide ein Gemisch von HNO_3 (D. 1,398) + HCl (D. 1,19), bezw. HNO_3 (D. 1,398) + HBr (D. 1,48) einwirken lassen und dabei mit fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden halogenierten Acetanilide erhalten. — I. Acetanilid. Vff. bestätigen die Ergebnisse der Verss. von Schloss. Beim Erhitzen von Acetanilid (10 g) mit 9 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 auf dem Wasserbade wurde das *2,4-Dichloracetanilid* von Witt (Liebigs Ann. **182**. 95), F. 143°, erhalten. Bei längerem Erhitzen, d. h. bis zu dem Zeitpunkte, daß auf Zusatz von W. zur Lsg. ein weißer Nd. entsteht, bildet sich das *2,4,6-Trichloracetanilid* von Beilstein und Kurbatow (Liebigs Ann. **196**. 232). Bei kurzem Erhitzen von 5 g Acetanilid mit

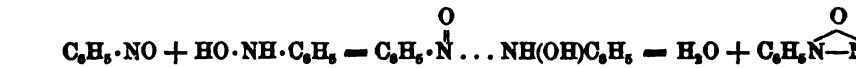
Digitized by Google

35 ccm HBr + 8 ccm HNO_3 wurde das *2,4-Dibromacetanilid* von REMMERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 348) gewonnen. — II. o-Chloracetanilid. a) 3 g des Anilids, F. 87—88°, liefert mit 30 ccm HCl + 15 ccm HNO_3, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, das *2,4,6-Trichloracetanilid* (siehe oben). b) Bei Ersatz der HCl durch HBr entsteht unter gleichen Versuchsbedingungen *2-Chlor-4-bromacetanilid*, $C_8H_7ClBrON$, F. 151—152°, bereits von CHATTAWAY u. ORTON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2398; C. 1900. II. 851) beschrieben. — III. m-Chloracetanilid gab mit a) 30 ccm HCl + 9 ccm HNO_3 (auf 3 g Anilid) *3,5-Dichloracetanilid*, $C_8H_7Cl_2ON$, oder mit größerer Wahrscheinlichkeit ein *Isomeres* von diesem, weiße Nädelchen, F. 187—188°, und b) mit 10 Tln. HBr + 3 Tln. HNO_3 (auf 1 Tl. Anilid) ein *Chlorbromacetanilid* (Br wohl in Stellung 2 [?]) $C_8H_7ClBrON$, Nädelchen (aus 60%ig. Essigsäure), F. 105—107°. — IV. p-Chloracetanilid. a) 6 g Anilid geben mit 60 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das *2,4,6-Trichloracetanilid*, F. 203°. b) 3 g Anilid liefern mit 30 ccm HBr + 9 ccm HNO_3 anscheinend das *4-Chlor-2-bromacetanilid* von CHATTAWAY u. ORTON (l. c.). — V. m-Bromacetanilid. a) Aus 6 g Anilid und 60 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 wurde erhalten anscheinend das *3-Brom-4,6-dichloracetanilid*, $C_8H_6Cl_2BrON$, Nadeln (aus A.), F. 194—195°; b) aus 5 g Anilid und 35 ccm HBr + 10 ccm HNO_3 entsteht das *2,4,5-Tribromacetanilid* von JACKSON u. GALLIWAN (Amer. Chem. Journ. 18. 247), $C_8H_7Br_3ON$, weiße Nädelchen, F. 188 bis 189°. — VI. m-Nitroacetanilid (5 g) ergab mit 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 abweichend anscheinend ein *Chlordinitroacetanilid*, ziegelrotes Pulver, F. gegen 200°. — VII. p-Nitroacetanilid. a) 5 g Anilid geben mit 30 ccm HNO_3 + 15 ccm HCl das *2-Chlor-4-nitroacetanilid*, $C_8H_7ClN_2O_3$, F. 139—140°; b) 4 g Anilid lieferten mit 40 ccm HBr + 12 ccm HNO_3 ein gelbliches *Krystallpulver* (aus A.), F. etwa 115°. — VIII. Acetyl-o-toluidin. c) 5 g der Base gaben mit 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das bereits von VERDA (l. c.) erhaltene *Dichloracetyl-o-toluidin*, weiße Krystalle (aus W. + A.), F. 155—156°; b) 5 g der Base lieferten mit 30 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 das *5-Bromacetyl-2-toluidin*, $C_9H_{10}ONBr$, F. 155—156°, von VERDA und WROBLEWSKI (LIEBIGs Ann. 163. 162) bereits beschrieben. — IX. Acetyl-p-toluidin. a) Aus 5 g Base, 50 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 entsteht ein *Trichloracetyl-p-toluidin*, $C_9H_6Cl_3ON$, Krystalle, F. 178—180°, der Formel $C_6H(NHCOCH_3)^1(Cl)_3^{2,3,6}(CH_3)^4$ oder $C_6H(NHCOCH_3)^1(Cl)_3^{2,3,5}(CH_3)^4$; aus 5 g Base, 50 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 wurde das *Dibromacetyl-p-toluidin*, $C_9H_9Br_2ON$, Krystalle (aus A. oder Essigsäure), F. etwa 170°, erhalten. — X. Acetyl-m-xylidin (5 g) lieferte a) mit 50 ccm HCl + 25 ccm HNO_3 das *3,5,6-Trichloracetyl-m-xylidin*, $C_{10}H_{10}Cl_3ON$, weiße Nädelchen (aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W.), F. 190—192° und b) mit 50 ccm HBr + 15 ccm HNO_3 das *3,5,6-Tribromacetyl-m-xylidin*, $C_{10}H_{10}ONBr_3$, Krystalle (aus A.), F. 246—248°. — XI. Acetyl-α-naphthylamin (10 g) ergab mit 100 ccm HCl + 30 ccm HNO_3 das schon von VERDA (l. c.) beschriebene *Prod.* $C_{12}H_9ClN_2O_3$, F. 219°, das mit 15%ig. HCl sich zur *Verb.* $C_{10}H_7ClO_2N_2$, gelbe Nädelchen (aus A.), F. etwa 230°, verseifen läßt. Mit HBr + HNO_3 entstand das ebenfalls von VERDA erhaltene, bereits von MELDOLA (Journ. Chem. Soc. London 47. 514) beschriebene *3,8-Dibromacetyl-α-naphthylamin*, F. 221°. — XII. Acetyl-β-naphthylamin (9 g) ergab mit 20 ccm HBr + 6 ccm HNO_3 ein *Tribromacetyl-β-naphthylamin*, $C_{12}H_8ONBr_3$, weiße Nädelchen, aus A. oder Essigsäure), F. 250° unter Zers., das mit konz. HCl eine *Verb.*, Krystalle (aus A.), F. 125°, liefert u. danach verschieden von dem 1,3,6-Tribromacetyl-β-naphthylamin, F. 250°, von CLAUS u. PHILIPSON (Journ. f. prakt. Chem. [2] 43. 56) sein muß. (Gaz. chim. ital. 38. II. 20—31. 23/7. [25/3.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Bernhard Flürscheim und **Theodor Simon**, *Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Azoxykörpern in saurer Lösung.* (Kurzes Ref. nach Proceedings

Digitized by Google

Chem. Soc. s. C. **1907**. II. 1403.) Nachdem FLÜRSCHEIM schon früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 497; C. **1905**. II. 545) gezeigt hatte, daß verschiedene Nitrokörper auch bei der Reduktion in saurer Lsg. Azoxyderivate entstehen lassen, werden in der neuen Arbeit außer den schon untersuchten m-Nitroverbb. noch o-Nitrokörper in den Kreis der Unters. gezogen, bei welcher die verschiedenen Reduktionsprodd. nach einem neuen Verf. quantitativ voneinander getrennt werden. Aus den erhaltenen Resultaten läßt sich nun herleiten, daß die nach dem HABERschen Schema erfolgende Kondensation u. Reduktion der Reduktionszwischenprodukte (Nitroso- u. Hydroxylaminderivate) in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen, so daß a priori in keinem Falle die Reduktion zum Amin oder die Kondensation zum Azoxykörper ausgeschlossen sind. Doch lassen sich die Geschwindigkeiten der beiden nebeneinander verlaufenden Rkk. innerhalb so weiter Grenzen variieren, daß schließlich nur eine Rk. einzutreten scheint. Und da nun dreiwertiger N im Hydroxylamin Kondensation bewirkt, fünfwertiger N aber diese verhindert, so werden alle Bedingungen, die die Salzbildung des Hydroxylamins fördern, die Reduktion zum Amin fördern, die entgegengesetzten die Kondensation fördern. Ist also die Restaffinität des N Ursache der Kondensation, so wird man die intermediäre B. einer Additionsverb. annehmen müssen:



$$C_6H_5\cdot NO + HO\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}\ldots NH(OH)C_6H_5 = H_2O + C_6H_5\overset{\overset{\displaystyle O}{\frown}}{N-N}\cdot C_6H_5;$$

auf der anderen Seite vermag der fünfwertige N nicht mehr die Restaffinität des O zu sättigen, so daß dieser sich mit Wasserstoff verbindet, was die Reduktion zum Amin herbeiführt:

$$C_6H_5NH_2Cl\cdot OH + H_2 = C_6H_5NH_2Cl\cdot \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O}\ldots H_2 = C_6H_5NH_3Cl + H_2O.$$

Hiernach muß die Kondensation durch eine Erhöhung des Quotienten Hydroxylaminbase/Hydroxylaminsalz begünstigt werden. Diese läßt sich erreichen, wenn man die Stärke der Base durch Einführung negativer Substituenten herabsetzt, mit schwächeren Säuren geringerer Konzentrationen arbeitet und ein dissoziierendes Lösungsmittel wie W. anwendet; zu beachten sind aber auch die relativen Konzentrationen der Nitroverb. und des Reduktionsmittels, sowie die Stärke des Reduktionsmittels, da ein starkes und konz. Reduktionsmittel die Reduktion fördert. Schließlich ist die Konstitution des Nitrokörpers von Bedeutung, da ein o-Substituent eine sterische Hinderung ausübt; es können aber auch intramolekulare Umlagerungen eintreten, wodurch ein ganz anderes Resultat herbeigeführt wird. Erstreckt sich die sterische Hinderung auf Reduktion und Kondensation, so ist der Einfluß des o-Substituenten auf den Reaktionsverlauf von dem Einfluß desselben auf die Stärke der basischen Eigenschaften des Hydroxylamins abhängig. Als Beispiel für eine Umlagerung kann das 2,4-Dinitrodiphenylamin angeführt werden, von dem man das gleiche Verhalten wie vom Dinitrotoluol oder Bromdinitrobenzol erwarten sollte, und das doch nur Diamin liefert, was nach dem Schema von ELBS (Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 133; C. **1900**. II. 849) zu erklären ist, wobei allerdings auch der Einfluß des ungesättigten N oder O in o-Stellung (FLÜRSCHEIM, Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 185; C. **1907**. II. 1327) in Betracht zu ziehen ist.

Zur graphischen Darst. der erhaltenen Resultate wurden die Werte 100 C/C + R und C/R (C = Menge der zu Azoxyverb. kondensierten, R = zu Amin reduzierten Substanz) bezogen auf konstante Konzentration des Nitrokörpers, als Abszissen zu steigenden Mengen HCl in g als Ordinaten eingetragen. Erstere ergeben hauptsächlich geradlinige Kurven, während bei den anderen Kurven die Ordinaten zu den Abszissen annähernd im umgekehrten geometrischen Verhältnis stehen, was

Digitized by Google

mit der aus der Kinetik der Reduktion folgenden Anwendbarkeit des Gesetzes der Hydrolyse übereinstimmt. Nur beim Chlor- und Bromdinitrobenzol ist das Verhältnis Hydroxylaminbase/Salz größer, als das Hydrolysengesetz verlangt, weil bei geringer Stärke der Base u. großer, sterischer Hinderung das durch die Reduktion des Salzes gestörte hydrolytische Gleichgewicht nicht genügend schnell wieder hergestellt wird. Eine Korrektur der bei der Reduktion anwesenden Menge HCl wegen eintretender Hydrolyse oder Salzbildung ist nur bei p-Nitrobenzaldehyd nötig gewesen.

Experimentelles. Die Reduktionen wurden auf dem Wasserbade ausgeführt, indem man zu einer alkoh. Lsg. der 4 g m-Dinitrobenzol äquivalenten Menge des Nitrokörpers eine alkoh. Zinnchlorürlsg. mit der Reduktionswirkung von 7,2 g $SnCl_2 + 2H_2O$ mit verschiedener Geschwindigkeit zufließen ließ; die erforderliche Menge HCl wurde in die Lsg. des Nitrokörpers oder des $SnCl_2$ eingeleitet; bei einigen Verss. wurden der Lsg. des Nitrokörpers 12 g Natriumacetat zugesetzt. Das Zinn wird dann aus der w. Lsg. durch sorgfältiges Neutralisieren mit trockenem Natriumdicarbonat gefällt; das Filtrat dampft man ein, löst den Rückstand in Bzl. und fällt die Amine durch trocknen HCl; die in Lsg. bleibenden Nitro- u. Azoxykörper werden durch Dest. mit Dampf getrennt; die gefällten Chlorhydrate, aus Dinitrokörpern erhalten, werden in A. gel., mit Natriumacetat neutralisiert u. mit Dampf behandelt, wobei Amine und halogensubstituierte Amine übergehen, Nitroazoxy- und Aminoazoxyverbb., sowie Aminophenole zurückbleiben; letztere werden nach dem Ansäuern mit Essigester ausgeschüttelt. In einzelnen Fällen waren Abweichungen von diesem Verf. notwendig. Die erhaltenen Resultate sind im Original tabellarisch wiedergegeben.

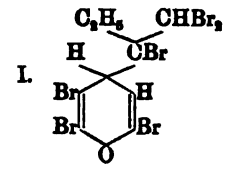
Bei der Reduktion von *m-Dinitrobenzol* und *2,4-Dinitrotoluol* wurden gelegentlich nichtbasische, l. Prodd. beobachtet, die vielleicht Chinonderivate sind. Eine Lsg. von m-Dinitrobenzol in sd. W. wird nach Zusatz einiger Tropfen wss. NaOH durch eine Spur $SnCl_2$ in wss. Lsg. intensiv violett gefärbt; diese für *m-Dinitrobenzol charakteristische Rk.* ist noch bei einer Konzentration von 1:10000 deutlich zu beobachten. Dinitrotoluol gibt eine gelbe, Nitrobenzol eine gelbliche Färbung, während 1,3,5-Trinitrobenzol schon durch Alkali allein rot wird. — *4,6-Dinitro-m-xylol* läßt sich von der 2,4-Verb. durch Essigsäure trennen; das entstehende *Dinitroazoxyxylol*, $C_{16}H_{16}O_5N_4$, krystallisiert aus Essigsäure, F. 185—190° (Zers.). — *1-Chlor-2,4-dinitrobenzol* wird hauptsächlich in der o-Nitrogruppe angegriffen; das Azoxyprod. ist ein Gemisch. — *1-Brom-2,4-dinitrobenzol* verhält sich ebenso; das Azoxyprod., $C_{12}H_6O_5N_4Br_2$, ist etwas durch Polyazoverbb. verunreinigt (vgl. FLÜRSCHEIM, l. c.); das Brom wird erst nach der Reduktion zum Diamin herausgenommen. — *3,5-Dichlor-4-brommitrobenzol* erhält man auf Zusatz von 88 ccm konz. HBr u. 33 g $NaNO_2$ zur h. Lsg. von 22 g 2,6-Dichlor-4-nitroanilin in 450 ccm Eg. (vgl. FLÜRSCHEIM, l. c.), Krystalle aus A., F. 88°. — Aus *p-Nitrobenzaldehyd* wurden neben unverändertem Material, Azoxybenzaldehyd, polymeres Aminobenzaldehydchlorhydrat und Anhydrobasen erhalten; zur Best. der Azoxyverb. wurde mit Permanganat oxydiert und die Azoxybenzoesäure von der Nitrobenzoesäure durch Methylalkohol getrennt; zur Best. der Amine wurde die k. Reduktionsflüssigkeit filtriert und eingedampft, der Rückstand mit $NaHCO_3$ behandelt und mit Essigäther extrahiert; der Extrakt wird mit Bzl. behandelt und die Lsg. mit HCl gefällt; dieser Nd., sowie der in Bzl. unl. Teil werden zur Best. der Nitro- u. Azoxyverbb. wieder oxydiert u. die Amine als Differenz berechnet. — Aus *2,4-Dinitrodiphenylamin* wurde keine Azoxyverb. erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1463—83. Juli.) FRANZ.

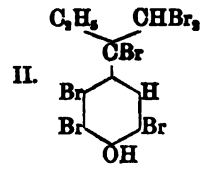
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (23. Mitteilung.) Th. Zincke

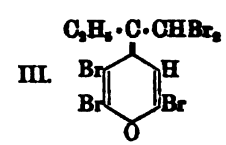
Digitized by Google

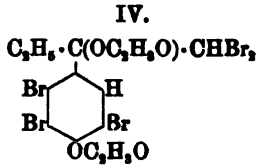
und J. Goldemann, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Diphenolmethyläthylmethan: Pseudobromide und Chinone des p-sec.-Butylphenols.* Im Anschluß an die früheren Verss. von Zincke und Grüters über Pseudobromide des p-Isopropylphenols (Liebigs Ann. **349**. 67; C. **1906**. II. 1253) haben die Vff. die Einw. von Brom auf p-Diphenolmethyläthylmethan u. die hierbei entstehenden *Pseudobromide des p-sec.-Butylphenols* untersucht. Neue Gesichtspunkte haben diese Verss. nicht ergeben. Wahrscheinlich ist der Verlauf der Rkk. ebenso, wie bei dem früheren Beispiel. Bemerkenswert ist die Beständigkeit des einen Pseudobromids. Hiernach könnte es Pseudobromide geben, die sich nicht in *Methylenchinone* überführen lassen.

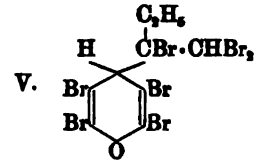
Experimenteller Teil. *p-Diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus Methyläthylketon mit 3 Tln. Phenol durch Sättigen mit HCl u. wochenlanges Stehen. Farblose Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. oder aus verd. Eg., F. 124—125°, ll. in Ä., Eg, A., sll. in Bzl. *Diacetylverb.* Fl. *Dibenzoylverb.*, $C_{30}H_{26}O_4$. Weiße Nadeln aus Eg., F. 140—141°. — *Tetrabrom-p-diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{14}Br_4O_2 = [(OH)^4(Br)_2^{3,5}C_6H_2]_2C(CH_3)(C_2H_5)$. Aus Diphenolmethyläthylmethan in 4—5 Tln. Eg. mit 3 Tln. Brom unter Kühlung. Weiße Nadeln aus Eg, F. 155°, ll. in Ä., A., Bzl., sll. in Eg. Wird durch Brom oder HNO_3 gespalten (s. unten). *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_4Br_4$. Mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4. Weiße Nadeln, F. 174°, sll. in A., Eg., Bzl. Mit HNO_3 wird die Tetrabromverb. in Eg. gespalten in *2,6-Dibrom-4-nitrophenol*, $C_6H_3Br_2NO_3$ (F. 139—140°) u. *2-Brom-4,6-dinitrophenol*, $C_6H_3O_5N_2Br$. Gelbliche Nadeln aus verd. Eg., F. 118 bis 119°. Beim Kochen der Tetrabromverb. mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure. — *Dibromdinitro-p-diphenolmethyläthylmethan*, $C_{16}H_{14}O_6N_2Br_2 = [(OH)^4(Br)^3(NO_2)^5C_6H_2]_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)$. Aus der Tetrabromverb. in Eg. mit $^1/_2$ Tl. Natriumnitrit in der Kälte. Gelbe Krystalle aus Bzl. + Bzn., F. 146—147°, ll. in A., Eg., Bzl. Alkali und NH_4-Salze. Gelbrot, l. in W. Ca- u. Ba-Salze, unl. in W. Intensiv rot. *Diacetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_6N_2Br_2$. Gelblichweiße Nadeln aus verd. Eg., F. 144—145°, ll. in Eg. und Bzl.

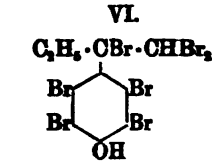


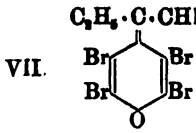


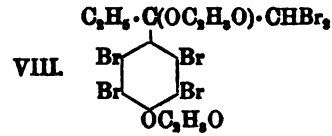












Brom ohne Verdünnungsmittel spaltet das Tetrabromderivat sofort, und zwar je nach den Bedingungen in ein Hexa- oder ein Heptabromderivat des p-sec.-Butylphenols. *Pseudo-p-tribrom-sec.-butyltribromphenol* (*Pseudohexabrom-p-sec.-butylphenol*). $C_{10}H_9OBr_6$ (I. oder II.). Aus je 1 g Tetrabromdiphenolmethyläthylmethan u. 0,7 ccm Brom bei 20-stünd. Stehen. Farblose Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 154—155°, ll. in

Digitized by Google

Ä., Bzl. und h. Eg. Liefert mit Brom bei 100° das Heptabromid. Mit W., A., Eg. etc. entsteht das entsprechende Pentabrombutylidenchinon. *Acetylverbindung*, $C_{12}H_{10}O_2Br_6$. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ohne Erwärmen. — *p-Dibrom-sec.-butylidentribromchinon* (*Pentabrom-sec.-butylidenchinon*), $C_{10}H_7OBr_5$ (III.). Aus dem Hexabrompseudobromid in 10 Tln. Ä. beim Schütteln mit 10%ig. Natriumacetatlsg. Goldgelbe Prismen aus Bzl. oder Eg., F. 182—183°, ll. in Chlf., zwl. in Bzl., Ä., Eg., wl. in A. Sehr beständig. — *1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltribromphenolacetat*, $C_{14}H_{12}O_4Br_6$ (IV.). Aus Pentabrombutylidenchinon mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 ohne Erwärmen. Prismen oder Tafeln aus h. verd. A., F. 164 bis 165°, ll. in Bzl. und h. A.

Pseudo-p-tribrom-sec.-butyltetrabromphenol (*Pseudoheptabrom-p-sec.-butylphenol*), $C_{10}H_7OBr_7$ (V. oder VI.). Aus dem Tetrabromdiphenolmethyläthylmethan mit 2 Tln. Brom im Rohr bei 100°. Farblose Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 190—191° unter Zers., ll. in h. Eg. und Bzl., zll. in Ä. Ist viel beständiger als das Hexabromderivat. *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_2Br_7$. Farblose Prismen aus A., F. 130—131°, zll. in Eg., A., Benzol. — *p-Dibrom-sec.-butylidentetrabromchinon* (*Hexabrom-sec.-butylidenchinon*), $C_{10}H_6OBr_6$ (VII.). Die Lsg. des Heptabrompseudobromids in Bzl. wird mit wasserfreier Soda gekocht. Gelbe Prismen aus Bzl., F. 174—175°, wl. in A. Sehr beständig. Durch Schütteln des Heptabrompseudobromids mit Sodalsg. entstehen bromärmere Produkte. In einem Falle konnte eine einheitliche *Verb.* $C_{10}H_8OBr_6$ isoliert werden. Gelbe Nadeln, F. 156°. Mit Essigsäureanhydrid gibt das Hexabromchinon *1-Dibrom-2-acetoxy-p-sec.-butyltetrabromphenolacetat*, $C_{14}H_{12}O_4Br_6$ (VIII.). Körnige Krystalle, F. unscharf 70—90°. (Liebigs Ann. **362**. 201—20. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) Posner.

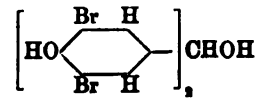
Th. Zincke und **E. Birschel**, *Über Tetrachlor- und Tetrabromdioxybenshydrol und Umwandlungsprodukte*. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu versuchen, ob das *Dioxybenshydrol* sich ebenso in *Oxybenzylidenchinon* umwandeln läßt, wie die früher (Zincke, Krügener, Liebigs Ann. **330**. 62; C. **1904**. I. 1147) untersuchten Bromderivate des p-Dioxydiphenylmethans. Es gelang jedoch überhaupt nicht, Dioxybenshydrol aus Dioxybenzophenon darzustellen. Wohl aber gelang die Darst. von *Tetrabrom-* u. *Tetrachlorbenshydrolen* (I. u. II.) aus den entsprechenden Benzophenonen. Bei diesen Benshydrolen zeigte sich genau wie früher (l. c.) das Auftreten von unbeständigen, chinoiden Formen neben den beständigen normalen. Mit HCl oder HBr entstehen Pseudohalogenide, die noch reaktionsfähiger sind als die früher untersuchten. Bei der Reduktion entstehen die entsprechenden Dioxydiphenylmethanderivate, bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff die zugehörigen Benzylidenchinone (III.). Es gelang mit Essigsäureanhydrid nicht, die Pseudohalogenide in die zugehörigen Acetylverbb. überzuführen, vielmehr entstanden stets die Triacetylverbb. der Dioxybenshydrole. Es zeigt sich hier aufs neue, daß auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Pseudohalogenide zunächst das Chinon entsteht, u. dieses dann addierend reagiert.

Experimenteller Teil. *p-Dioxybenzophenon* wurde in bekannter Weise durch Schmelzen von Phenolphthalein mit Ätzkali dargestellt. — *Tetrabrom-p-dioxybenzophenon* zeigte den F. 225—226°. Dasselbe wird bei 100° von Brom nicht weiter angegriffen. Bei 150—160° entsteht *Pentabromphenol*, C_6HBr_5O. F. 224—225°. — *Acetylverb.* F. 192—193°. Mit Eg. und HNO_3 (D. 1,5) liefert das Tetrabromdioxybenzophenon *2-Brom-4,6-dinitrophenol*, $C_6H_2O_5N_2Br$. Krystalle aus W. F. 118°. — *Dibromdinitro-p-dioxybenzophenon*, $C_{13}H_6O_7N_2Br_2$ (IV.). Aus dem Tetrabromderivat in w. Eg. mit Natriumnitrit. Gelbliche Nadeln aus Eg. F. 246°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Alkalisalze. Orangefarben, zwl. in k. W. Die h. wss. Lsg. erstarrt gallertartig. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{10}O_9N_2Br_2$. Gelbliche Krystalle

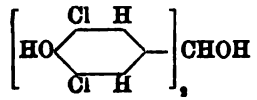
Digitized by Google

aus Eg. F. 165°; sll. in Eg. u. Bzl. — *Tetrachlor-p-dioxybenzophenon*, $C_{13}H_8O_3Cl_4$ (V.). Aus Dioxybenzophenon in Eg. beim Einleiten von Cl. Farblose Blättchen oder Nadeln aus Eg. F. 231—232°; ll. in A., Ä. und h. Eg., swl. in Bzl. Liefert mit HNO_3 *2-Chlor-4,6-dinitrophenol*. F. 113—114°. — *Diacetylverb.* des Tetrachlordioxybenzophenons, $C_{17}H_{12}O_5Cl_4$. Nadeln aus verd. Eg. F. 196—197°; sll. in Eg., Bzl., A.

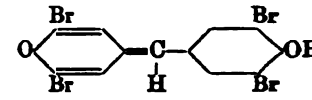
I.



II.

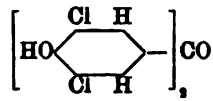


III.

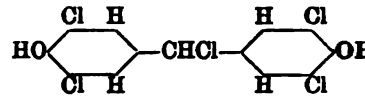


IV.

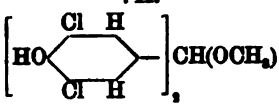
V.



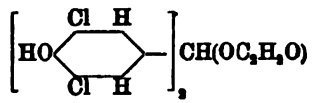
VI.



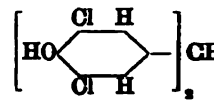
VII.



VIII.



IX.



Tetrabrom-p-dioxybenzhydrol, $C_{13}H_8O_3Br_4$ (I.). Aus Tetrabromdioxybenzophenon mit Zinkstaub und Eg. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol oder verd. Eg. F. 173—174° unter Zers.; ll. in A., Eg. Liefert mit H_2SO_4 das zugehörige Methylenchinon. Mit Essigsäureanhydrid konnte kein einheitliches Prod. erhalten werden. Brom oder Bromkalk reoxydiert zu Tetrabromdioxybenzophenon. — *Tetrachlor-p-dioxybenzhydrol*, $C_{13}H_8O_3Cl_4$ (II.). Aus Tetrachlordioxybenzophenon mit Natriumamalgam und W. Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 179° unter Zers.; ll. in A., Eg., swl. in Bzl. — *Triacetylverb.*, $C_{19}H_{14}O_6Cl_4$. Tafeln aus Eg. F. 123—124°; ll. in Eg., A., Bzl.

Pseudopentachlor-p-dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_7O_2Cl_5$ (VI.). Aus Tetrachlordioxybenzhydrol in Eg. beim Sättigen mit HCl. Farblose Nadeln. F. 134—135°; ll. in Eg. und h. Bzl. Liefert mit wss. Aceton leicht das zugehörige Chinon. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{11}O_4Cl_5$. Entsteht nicht mit Essigsäureanhydrid, sondern nur mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. F. 93° nach vorheriger Erweichung. — *Tetrachloroxybenzylidenchinon*, $C_{13}H_6O_3Cl_4$ (analog III.). Aus dem Pseudopentachlorid mit wss. Aceton oder in h. Bzl.-Bzn. mit W. Rotes Pulver. Sintert gegen 200°. F. ca. 220°. Scheint 1 Mol. H_2O binden zu können. Läßt sich nicht ganz rein erhalten. — Na-Salz. Dunkelviolett. Das Chinon wird am Licht gelblichweiß und geht in die chinoide Wasserverb. über. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethoxymethan*, $C_{14}H_{10}O_3Cl_4$ (VII.). Aus der Pentachlorverb. beim Lösen in Methylalkohol. Farblose, anscheinend monokline Nadeln aus verd. Methylalkohol. F. 142°. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_5Cl_4$. Prismen oder Täfelchen aus Methylalkohol. F. 155°; ll. in Eg. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylacetoxymethan*, $C_{15}H_{10}O_4Cl_4$ (VIII.). Aus dem Pseudopentachlorid in h. Eg. mit krystalliisiertem Natriumacetat. Farblose Krystalle aus verd. Eg. F. 171° unter Zers.; sll. in Bzl. u. Eg. — Na-Salz. Braunrot, grünschillernd. — *Tetrachlor-p-dioxydiphenylmethan*, $C_{13}H_8O_2Cl_4$ (IX.). Aus dem Pseudopentachlorid in Ä. mit Zink und HCl-haltigem Eg. Farblose Nadeln aus Eg. F. 185—186°.

Pseudopentabrom-p-dioxydiphenylmethan, $C_{13}H_7O_2Br_5$ (analog VI.). Aus Tetrabromdioxybenzhydrol in Eg. beim Sättigen mit HBr. Farblose Täfelchen aus Eg.

Digitized by Google

+ HBr. F. 164—165°; ll. in Eg. und Bzl. Reagiert analog der Chlorverb. (siehe oben). — *Tetrabromoxybenzylidenchinon*, $C_{13}H_8O_2Br_4$ (III.). Aus dem Pseudopentabromid in Ä. oder Bzl.-Bzn. beim Schütteln mit W. oder beim Versetzen der Acetonlsg. mit W. Rotes Pulver. F. 205°; wl. in Ä. und Bzl. Nimmt leicht W. auf u. geht in Tetrabromdioxybenzhydrol über, ohne daß ein chinoides Zwischenprod. beobachtet werden kann. — *Tetrabromdioxydiphenylmethoxymethan*, $C_{14}H_{10}O_3Br_4$ (analog VII.). Aus dem Pseudobromid beim Lösen in Methylalkohol. Farblose, anscheinend monokline Krystalle aus verd. Methylalkohol. F. 143—144°. — *Tetrabrom-p-dioxydiphenylmethan* (analog IX.). Aus dem Pseudopentabromid durch Reduktion analog der Chlorverb. Farblose Nadeln aus Eg. F. 225—226°. Entsteht auch durch Bromierung von Dioxydiphenylmethan. (LIEBIGs Ann. **362**. 221—41. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

R. Ciusa und **U. Pestalozza**, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Aldehydophenylhydrazone.* (Vgl. CIUSA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 369; C. **1908**. I. 1836.) Bei Einw. von N_2O_4 auf die Aldehydophenylhydrazone (Benzal-, m-Nitrobenzal-, Anisal- und Piperonalphenylhydrazin) entstehen in fast quantitativer Ausbeute die bisher nur auf umständlichem Wege erhältlichen *Phenylhydrazone* der *Arylnitroformaldehyde*; $ArCN : NNHC_6H_5 + N_2O_4 = ArC(NO_2) : NNHC_6H_5$. Daneben entstehen sekundär in geringen Mengen die entsprechenden freien Aldehyde, Diazobenzolnitrat und in minimalen Quantitäten und auch nicht in allen Fällen ein Oxydationsprod.

Experimenteller Teil. I. Aus einer Lsg. von 10 g Benzalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. wurden durch 2 ccm N_2O_4 erhalten, das *Phenylhydrazon* des *Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rubinrote Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 102—103°; zers. sich beim längeren Aufbewahren auch im Exsiccator, schneller in Ggw. nitroser Dämpfe. Daneben ließ sich Benzaldehyd, Dibenzaldiphenylhydrotetrazon, F. 180°, von MINUNNI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 228) beschrieben, und Diazobenzolnitrat erhalten. — II. 9 g m-Nitrobenzalhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. ergab mit 2 ccm N_2O_4 das bereits von BAMBERGER u. PEMSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 92; C. **1903**. I. 453) beschriebene *Phenylhydrazon* des *Nitrophenylnitroformaldehyds* $(NO_2)C_6H_4C(NO_2) : NNHC_6H_5$, tiefrote Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 135° unter Zers. — III. Analog lieferte 9 g Anisalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. mit 2 ccm N_2O_4 das *Phenylhydrazon* des *Anisalnitroformaldehyds* $CH_3O \cdot C_6H_4C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rote Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 113°. — IV. 9 g Piperonalphenylhydrazon in 360 ccm wasserfreiem Ä. ergaben mit 2 ccm N_2O_4 das *Phenylhydrazon* des *Methylendioxyphenylnitroformaldehyds*, $CH_2O_2 \cdot C_6H_3C(NO_2) : NNHC_6H_5$, rote prismatische Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 119°, wl. in w., swl. in k. A., sll. in Bzl. u. Ä., wl. in Lg.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter, in Rot übergehender Färbung, l. in Alkali mit Rotfärbung, aus der Lsg. wieder ausfällbar; aus der KOH-Lsg. wird durch überschüssiges konz. KOH das K-Salz als goldgelbes Krystallpulver erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 840—46. 21/6. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Raymond F. Bacon, *Terpene und ätherische Öle von den Philippinen. II. Ylang-Ylangöl.* Vf. macht einleitend Angaben über die Ausfuhr von Ylang-Ylangöl in den Jahren 1900—1907 und zeigt, daß diese sich im Vergleich zu der unter spanischer Herrschaft getätigten bedeutend gehoben hat und noch fortwährend zunimmt; ferner läßt er sich über die allgemeinen Handelsbedingungen, das Einsammeln der Blüten und die Methoden ihrer Verarbeitung durch Dest. aus. Ein erstklassiges Prod. gewinnt man nach ihm nur dadurch, daß die Dest. nicht bis zur völligen Erschöpfung der Blüten fortgesetzt wird, so daß also schon bei der Ge-

Digitized by Google

winnung gewissermaßen eine Fraktionierung vorgenommen wird; auf diese Weise sind zur Erzielung von 1 kg erstklassigen Öles ungefähr 350—400 kg Blüten nötig, der später noch erzielte Nachlauf ist Sekundaware. Die Dest. wird in gut verzinnten, von einigen Destillateuren sogar in vernickelten Apparaten vorgenommen. Das Destillat ist licht- und luftempfindlich und sollte daher in völlig gefüllten und wohlverschlossenen, dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Auch sind Dest. im Vakuum u. vorgängige Maceration der Blüten als Verbesserungen der Gewinnungsweise vorgeschlagen worden, doch liegen Erfahrungen darüber noch nicht vor.

Da Ylang-Ylangöl seinen Wohlgeruch nicht irgendeiner Verb. verdankt, sondern deren eine ganze Anzahl enthält, so ist es nach Ansicht des Vfs. nicht möglich, es nur nach gewissen analytischen Bestst. zu bewerten, wie das bei vielen anderen äth. Ölen der Fall ist; trotzdem aber sind diese doch eine wertvolle Hilfe. Vf. hat eine ganze Anzahl feiner und minderwertiger Öle untersucht und bei der Best. der analytischen Daten gewisse Regelmäßigkeiten gefunden. So beläuft sich die EZ. feiner Öle gewöhnlich auf 100 oder mehr, die der Sekundaware geht selten über 80 hinaus; der Brechungsindex der feinen Öle ist gewöhnlich niedrig, er liegt (bei 30°) selten über 1,4900, wohingegen er bei den minderwertigen sich wegen deren höheren Gehaltes an Sesquiterpenen u. Harz 1,5000 nähert. Das optische Drehungsvermögen feiner Öle ist bedeutend niedriger als das der minderwertigen, es liegt selten über —45°, meist von etwa —32° bis —45°; im anderen Falle beträgt es etwa —60° u. darüber. Ein Öl mit niedrigem Brechungsindex, niedrigem Drehungsvermögen und hoher EZ. ist fast stets gut, während ein solches mit hohem Brechungsindex, hohem Drehungsvermögen u. niedriger EZ. minderwertig erscheint. Bezüglich der D. haben sich besondere Regelmäßigkeiten nicht gezeigt; hat ein Öl eine hohe D. und hohe EZ. (über 110), so hat es meist auch höheren Brechungsindex, und derartige Öle erweisen sich als hochwertig. Die Dest. vieler Öle im Vakuum hat gezeigt, daß bei 10 mm Druck von feinem Öl über 50% bereits unter 100° übergehen, von minderwertigem destilliert dagegen um so weniger, je erschöpfender bei der Gewinnung die Blüten ausdestilliert worden sind; die Destillationsprobe ist also ebenfalls von Wert, um die Qualität der Öle zu bestimmen.

Vf. glaubt nicht, daß die Verfälschung des Ylang-Ylangöles auf den Philippinen stark im Schwange ist, sie muß vielmehr als Torheit bezeichnet werden, da nur die feinsten Öle lohnende Preise erzielen. Als gebräuchliche Verfälschungsmittel kommen in Betracht Alkohol, Terpentinöl (Ylang-Ylangöl enthält an und für sich Spuren von Pinen, das wahrscheinlich aus unreifen Blüten stammt), Cocosnußöl oder andere feste Fette u. endlich Petroleum, deren Nachweis in bekannter Weise erfolgt. Die größte Verbesserung in der Ylangölindustrie wäre es, wenn man zur Dest. nur reife, gelbe Blüten auswählte; die Ausbeute ist dann am größten (etwa 0,45%), und die Qualität des Öles ist eine sehr gute.

Die Zus. des Ylang-Ylangöles ist durch die Arbeiten vieler Chemiker ziemlich genau erforscht; gleichwohl ist es Vf. gelungen, noch zwei weitere Bestandteile aufzufinden, nämlich Ameisensäure und Safrol (oder Isosafrol). Ylang-Ylangöl enthält demnach folgende Verbb.: Ameisen-, Essig-, Baldrian- (?), Benzoe- u. Salicylsäure, alle in verestertem Zustande; Methyl- und Benzylalkohol; Pinen und andere Terpene, Linalool, Geraniol, Safrol, Cadinen und andere Sesquiterpene; Eugenol, Isoeugenol und p-Kresol, wahrscheinlich als Methyläther, und schließlich Kresol. Bei Unters. einer verhältnismäßig nur geringen Menge Öl (100 g) wurde folgendes Mengenverhältnis gefunden: Neutrale Bestandteile 81,5%, Ameisen- und Essigsäure 5,54%, Benzoesäure 9,0%, Salicylsäure 0,6%, Methylalkohol 2,02%.

Im Anschlusse an seine Unters. stellte Vf. folgende Ester dar: *Benzylsalicylat.* B. durch 4-stdg. Erhitzen (auf 200°) molekularer Mengen Kaliumsalicylat, Salicylsäure und Benzylchlorid im geschlossenen Rohr; farbloses, dickflüssiges, schwach

Digitized by Google

aromatisch-angenehm riechendes Öl, $Kp._{10}$ 186—188°. In ähnlicher Weise lassen sich *Benzylbenzoat* aus Natriumbenzoat (50 g), Benzoesäure (50 g) u. Benzylchlorid (49 g) durch 2-stdg. Erhitzen auf 200°, sowie *Benzylvalerianat* (dieses auch aus Valerylchlorid u. Na-Benzylat) u. *-butyrat* erhalten. *Benzylmethyläther*. B. durch zweistündiges Erhitzen von Benzylchlorid, etwas überschüssigem Na-Methylat und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120°; farbloses, widerlich süßlich riechendes Öl, Kp. 166—168°. *Benzylformiat*. B. durch 2 stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit etwas überschüssigem Na-Formiat in Ggw. von konz. Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 140°; riecht ähnlich wie Benzylacetat, aber noch angenehmer; $Kp._{10}$ 84—85°. *Geranylmethyläther*. B. aus Geraniolnatrium u. Methyljodid; farbloses, geraniolähnlich riechendes Öl, Kp. 208—212°, $Kp._{10}$ 100—105°. Der analog dargestellte *Linalylmethyläther* hat Kp. 189—192°. *Geranylbenzoat*. B. aus Geraniol und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN; $Kp._{15}$ 198—200°.

Eine unter Verwendung von Methylbenzoat, Benzylformiat u. -acetat, Benzylmethyläther (Spur), Benzylvalerianat (Spur), Methylsalicylat, Benzylbenzoat, Cadinen, Safrol, Isoeugenolmethyläther, Eugenol, Kreosol, Anthranilsäuremethylester (Spur; ihm dürfte die mehr oder weniger starke Fluorescenz des Öles zuzuschreiben sein), p-Kresolmethyläther und p-Kresylacetat hergestellte Mischung roch gutem Ylang-Ylangöl täuschend ähnlich; Vf. glaubt aber nicht, daß die Produzenten der feinen Marken Ylangöl viel von der Konkurrenz des Kunstprod. zu fürchten haben werden, da der Geruch feinen natürlichen Öles andauernder ist als derjenige des künstlichen. (The Philippine Journal of Science 3. 65—86. April. Manila, P. I. Bureau of Science. Chem. Division.) HELLE.

Eugène Darmois, *Über einen Fall von anomaler Rotationsdispersion; Anwendung von Messungen der Rotationsdispersion auf das Studium der Zusammensetzung des Terpentinöles*. Terpentinöle verschiedener Herkunft haben verschiedenes Drehungsvermögen u. verschiedene Rotationsdispersion. Einige Mischungen links- u. rechtsdrehender Terpentinöle haben eine anomale Dispersion, indem die Drehung bei einer Wellenlänge Null wird und bei einer anderen ein Minimum durchläuft, aber nur dann, wenn die Mischung Komponenten enthält, deren Drehung verschiedene Vorzeichen besitzt. Daraus folgt, daß diese Bestandteile keine optischen Antipoden enthalten können. Aus einem linksdrehenden Terpentinöl wurde ein krystallisierbarer KW-stoff, *Links-Pinen*, isoliert. Die Darst. eines rechtsdrehenden Stoffes aus einem rechtsdrehenden Terpentinöl ist noch nicht geglückt, doch wird seine Existenz wahrscheinlich gemacht, da das Drehungsvermögen durch fraktionierte Dest. vermindert wird. Einige Fraktionen zeigen anomale Rotationsdispersion, mithin muß das rechtsdrehende Terpentin zwei aktive Komponenten verschiedenen Vorzeichens enthalten. Die rechtsdrehende ist wahrscheinlich die Antipode des Links-Pinens, die von einer weniger stark linksdrehenden begleitet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 195—97. [20/7.*].) SACKUR.

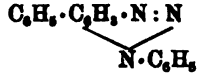
I. W. Brandel, *Coniferenöle des Nordwestens*. Der Vers., den das U. S. Dept. of Agriculture unternimmt, abgeholzte Ländereien urbar zu machen u. gleichzeitig die Kosten der Urbarmachung dadurch zu decken, daß aus den jetzt auf dem Lande stehenden wertlosen Dingen Prodd. von einigem Handelswert gewonnen werden, hat den Vf. bewogen, die äth. Öle aus den Blättern, dem Holze und den Wurzelstümpfen der verschiedenen Coniferen des Nordwestens von Amerika zu studieren; über die Ergebnisse seiner Unterss. beabsichtigt er fortlaufend zu berichten.

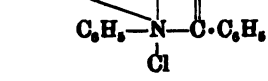
1. *Öl aus den Blättern der roten Ceder*, von **Alb. H. Dewey**. Der Standort der roten oder Kanoe-Ceder (Thuja plicata, gewöhnlich Th. gigantea genannt, auch bekannt als Th. Menziesii) ist die pacifische Küste vom südlichen Alaska an bis

Digitized by Google

herunter nach Californien; in Washington und Oregon tritt der Baum so häufig auf, daß er zur Fabrikation von Schindeln verwendet wird. Obwohl er hin und wieder allein vorkommt, findet er sich gewöhnlich zerstreut unter Kiefern, Fichten und Hemlocktannen. Die Blätter und Zweige des Baumes geben 0,8—1,4% äth. Öl, aus den Blättern jüngerer Bäume und aus Unterholz ist die Ausbeute etwas größer. Das Öl ist hellgelb, riecht charakteristisch, schwach stechend und campherartig, im ganzen jedoch angenehm, und ist in jedem Verhältnis in 70%ig. A. l.; $D.^{25}$ 0,9305, α_D^{25} = —6,9°; SZ. 0,518, VZ. 5,7, AZ. 6,2. Es ist ziemlich frei von Terpenen, der Gehalt an unter 175° sd. Bestandteilen beträgt nur etwa 3%; unter diesen wurde Pinen durch das Nitrosochlorid nachgewiesen. Cymol ist im Öle nicht vorhanden; ferner wurden bisher die Ketone Thujon und Fenchon, sowie in den hochsd. (über 220°) Anteilen Ester des Borneols aufgefunden. (Pharmaceut. Review 26. 248—51. August. Univ. Washington. Dept. of Chemistry.) Heller.

Miecislas Dziurzyński, *Über die Umlagerung des Diphenylhydrazophenyls unter der Einwirkung des Chlorwasserstoffs in Benzollösung.* Beim Sättigen der Lsg. von Diphenylhydrazophenyl in k., trockenem Bzl. mit HCl-Gas entsteht außer *Diphenylazophenyl* ein Gemisch der Chloride zweier isomerer Basen $C_{18}H_{16}N_2$, von denen die eine wahrscheinlich eine Semidinbase, die andere eine Diphenylinbase darstellt. — *Semidinbase* $C_{18}H_{16}N_2$, wahrscheinlich $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$, silberglänzende Schuppen, F. 141°; sll. in Bzl., ll. in A., wl. in Lg. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot HCl$, bläulichweiße Nadeln, l. in A., Bzl. u. Lg., unl. in W. — $(C_{18}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$, l. in A., unl. in W. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{15}N_2 \cdot C_2H_2O_2$, weiße Nadeln, F. 165°. — Mit KNO_2 gibt die Base ein *Azimid*, $C_{18}H_{18}N_3$ = I.; Krystalle (aus Lg.), F. 82,5°; l. in A., Bzl., Eg. — Benzil liefert eine *Stilbazoniumbase*, deren Chlorid wahrscheinlich die Formel II.

I. 

II. 

hat; gelbe Krystalle (aus verd. HCl), rot l. in konz. H_2SO_4. Die Fluorescenz der alkoh. Lsg. wird durch Zusatz von S. aufgehoben. Die mit NaOH entstehende freie Base ist in A. mit gelbgrüner Fluorescenz l. — Mit CS_2 entsteht ein *Anhydroderivat der Thiokohlensäure*, $C_{19}H_{14}N_2S$; gelblichweiße Schuppen, F. 150°.

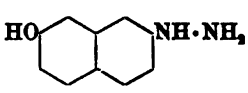
Die *Diphenylinbase*, $C_{18}H_{16}N_2$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2C_6H_5 \cdot NH_2)$, krystallisiert schlecht. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, hellblau. — $C_{18}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$, weiße Nadeln (aus A.), ll. in W. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}N_2(C_2H_3O_2)_2$, harte Kryställchen, F. 223°. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1908. 401—8. Mai.) Höhn.

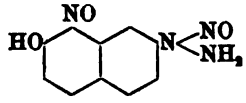
G. Bargellini und **G. Melacini**, *Über einige Homologe des Naphthalins.* Durch Einw. von n-Propionyl- und n-Butyrylchlorid auf Naphthalin in CS_2-Lsg. bei Ggw. von $AlCl_3$ werden nach Roussel (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 58) zugleich die beiden isomeren α- und β-Ketone erhalten, die sich ebenfalls nach Roussel leicht mittels Pikrinsäure trennen lassen. Diese Ketone geben mit Jod, rotem Phosphor und W. nach Claus (Journ. f. prakt. Ch. [2] 45. 380; 46. 490) die Naphthalinhomologen. Dargestellt wurden *α-Äthylnaphthylketon*, Kp. 305—307°; *Pikrat*, F. 77—78°. *β-Äthylnaphthylketon*, Kp. 312—314°. *α-n-Propylnaphthylketon*, Kp. 316 bis 318°. *β-n-Propylnaphthylketon*, farblose, trikline (A. Rosati) Krystalle, F. 50 bis 51°, Kp. 322—324° (*Pikrat* 68—69°), a : b : c = 0,6774 : 1 : 0,6029, α = 94° 31′, β = 140° 30,5′, γ = 90° 27′. Formen: {100} {010} {001} {1$\bar{1}$0} {10$\bar{1}$}. Behufs Reduktion wurde 1 Tl. des betreffenden Ketons, mit der gleichen Gewichtsmenge rotem Phosphor und etwa 1/2 der Menge W. gemischt, auf dem Wasserbade erhitzt, mit

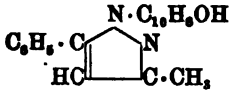
Digitized by Google

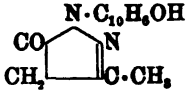
4—5 Tln. Jod versetzt und dann vorsichtig am Rückflußkühler 7—8 Tage erhitzt (Ausbeute selten über 20%). — *α-n-Propylnaphthalin*, $C_{13}H_{14}$, Kp. 274—275°; *Pikrat*, F. 141—142°. Die isomere *β-Verb.* $C_{13}H_{14}$, Kp. 277—279°; *Pikrat*, F. 90 bis 92°, ist verschieden von dem von ROUX (Ann. Chim. et Phys. [6] **12**. 315) beschriebenen β-Propylnaphthalin, das wohl als β-Isopropylverb. anzusehen ist. — *α-n-Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$, Kp. 281—283°, *Pikrat*, F. 104—106°. *β-n-Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$, Kp. 283—285° (*Pikrat*, F. 71—74°), verschieden von dem von WEGSCHEIDER (Monatshefte f. Chemie **5**. 237) und von BAUR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1623) beschriebenen β-Butylnaphthalin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 26—30. 5/7. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

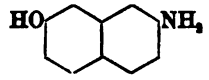
Hartwig Franzen und **W. Deibel**, *Über das 7-Oxy-β-naphthylhydrazin*. FRANZEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **76**. 205; C. **1907**. II. 1337) hat gezeigt, daß Phenole mit Hydrazinhydrat primäre Hydrazine liefern. Vorliegende Arbeit untersucht die Einw. von Hydrazinhydrat auf *2,7-Dioxynaphthalin*. Das erwartete *2,7-Naphthylendihydrazin* entsteht jedoch nur in ganz geringer Menge. In der Hauptsache wird nur die eine OH-Gruppe ersetzt unter B. von *7-Oxy-β-naphthylhydrazin* (I.). Letzteres reagiert im allgemeinen normal, ist aber in Alkali völlig unl., während 7-Oxy-β-naphthylamin alkalil. ist. Durch eine Formel läßt sich dies Verhalten zunächst nicht ausdrücken. Bei längerem Durchleiten von Luft in die alkal. Suspension geht das 7-Oxy-β-naphthylhydrazin mit roter Farbe in Lsg. unter B. eines Farbstoffs. Bei der Behandlung des Oxynaphthylhydrazins mit salpetriger S. entsteht eine Dinitrosoverb., die in Alkali l. ist, also wahrscheinlich Phenolkonstitution (II.) besitzt.

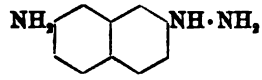
I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

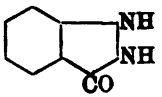
Experimenteller Teil. *7-Oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{10}H_{10}ON_2$ (I.). Ein inniges Gemenge von 45 g 2,7-Dioxynaphthalin mit 15 g Hydrazinsulfit wird mit 100 ccm 45%ig. Hydrazinhydrat 8 Stdn. auf 125° erhitzt. Fast farblose Blättchen aus A., F. 176° unter Zers., l. in ca. 25 Tln. sd. A., unl. in Ä., sll. in h. Bzl. u. W., l. in SS., unl. in Alkalien. Reduziert beim Erwärmen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische $AgNO_3$. (Als Nebenprod. entsteht wenig *2,7-Naphthylendihydrazin*, das in sd. A. weniger l. ist.) Salze des 7-Oxy-β-naphthylhydrazins: $C_{10}H_{11}ON_2Cl$. Kryst. M., ll. in W., F. ca. 192°. — $(C_{10}H_{10}ON_2)_2H_2SO_4$. Rötlichblaue Kryställchen, F. 232° unter Zers. — $C_{10}H_{10}ON_2, HNO_3$. Schwach violett gefärbte krystallin. M., F. 173° unter Zers. Nicht beständig. — *Farbstoff unbekannter Zus.* Die beim Durchleiten von Luft durch die alkal. Suspension von Oxynaphthylhydrazin erhaltene rote Lsg. wird mit CO_2 gefällt. Schwarzbraunes Pulver. — *Verb.* $C_{10}H_6N_4O_2$ (II.?). Aus 1,5 g Oxynaphthylhydrazinsulfat in W. und 0,3 g $NaNO_2$ bei 0°. Rötlicher Nd., F. 124°. — *Benzal-7-oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{17}H_{14}ON_2$ = $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Weißlichgelbe Blättchen aus Bzl., F. 233°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o-Oxybenzal-7-oxy-β-naphthylhydrazin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$, F. 223°. — *7-Oxy-β-naphthylsemicarbazid*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Oxynaphthylhydrazinchlorhydrat und Kaliumcyanat. Rotviolette Kryställchen aus A., F. 228°. — *7-Oxy-β-naphthylthiosemicarbazid*,

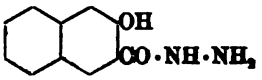
Digitized by Google

$C_{17}H_{18}ON_2S$ = $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus Oxynaphthylhydrazin und Phenylsenföl in A. beim Kochen. Braunweiße Krystälchen aus A., F. 183°. — *7-Oxy-β-naphthyl-3-methyl-5-phenylpyrasol*, $C_{20}H_{16}ON_2$ (III.). Aus 1,5 g 7-Oxy-β-naphthylhydrazin u. 1,3 g Benzalaceton in 7 ccm A. beim Kochen. Krystalle aus Bzl., F. 199°. — *7-Oxy-β-naphthyl-3-methylpyrasolon*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (IV.). Aus 2 g 7-Oxy-β-naphthylhydrazin und 4 g Acetessigester auf dem Wasserbade. Fast farblose Krystalle, F. 243°. — *7-Oxy-2-chlornaphthalin*, $C_{10}H_7OCl$ = $OH \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl$. Aus 7-Oxy-β-naphthylhydrazin in h. verd. Salzsäure und h. $CuSO_4$-Lsg. Weiße Blättchen aus Lg., F. 126,5°. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_9O_2Cl$. Mit Acetylchlorid. Weiße Blättchen aus Toluol, F. 104,5°. In verd. Eg. liefert 7-Oxy-β-naphthylhydrazin mit h. $CuSO_4$-Lsg. β-Naphthol.

Erhitzt man 2,7-Dioxynaphthalin mit Ammoniumsulfit u. verd. Ammoniak, so entsteht *7-Oxy-β-naphthylamin*, $C_{10}H_9ON$ (V.), F. 201°. — *Benzal-2,7-naphthylendihydrazin*, $C_{24}H_{20}N_4$ = $C_{10}H_6(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. Aus dem oben als Nebenprod. erwähnten Dihydrazin mit Benzaldehyd. Gelblichgrüne M., F. 186,5°. — *7-Amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{10}H_{11}N_3$ (VI.). Aus 6 g 2,7-Naphthylendiamin und 3 g Hydrazinsulfit mit 18 ccm 45%ig. Hydrazinhydrat bei 140—145° (7 Stdn.), F. 184°. — *Dibenzal-7-amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{24}H_{19}N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH : NC_{10}H_6NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle aus Xylol, F. 201,5°. — *Di-o-oxybenzal-7-amino-β-naphthylhydrazin*, $C_{24}H_{19}O_2N_3$ = $HOC_6H_4 \cdot CH : NC_{10}H_6NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus Aminonaphthylhydrazin und Salicylaldehyd. Krystalle aus Xylol. Zers. sich bei 169°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 143—57. 1/8. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) Posner.

Hartwig Franzen und **Th. Eichler**, *Versuche über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Vff. versuchen, mit Hilfe der genannten Rk. *Phenylendihydrazine* darzustellen. Es gelang jedoch nur, einige Derivate des *1,3-Phenylendihydrazins* aus *Resorcin* zu erhalten. *Brenzcatechin*, *Hydrochinon* u. *Toluylendiamin* reagierten nicht. Dagegen liefert *Salicylsäure* durch Ersatz der Hydroxylgruppe *3-Keto-1,3-dihydroindasol* (I.) neben Disalicylsäurehydrazid. Aus den *Kresotinsäuren* u. aus *β-Oxynaphthoesäuren* konnten keine entsprechenden Prodd. erhalten werden.

I. 

II. 

Experimenteller Teil. *Dibenzal-1,3-phenylendihydrazin*, $C_{20}H_{18}N_4$ = $C_6H_4(NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. 10 g Resorcin, 10 g Hydrazinsulfit und 40 g 50%ig. Hydrazinhydrat werden 6 Stdn. auf 120° erhitzt und das Prod. in verd. H_2SO_4 mit Benzaldehyd geschüttelt. Grauweiße Krystalle aus Xylol. F. 247—248°. — *Dibrenztraubensäure-m-phenylendihydrazin*, $C_{12}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_4[NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH]_2$. Analog der vorstehenden Verb. aber mit Brenztraubensäure. Gelber Nd. aus ammoniakal. Lsg. mit H_2SO_4. F. 191°. — *Hydrochinondiammonium*, $C_6H_4(OH)_2, N_2H_4$. Aus Hydrochinon und Hydrazinhydrat. Weiße Blättchen. F. 156° unter Zers. — *Salicylsäure*. Hydrazinsalz, $C_7H_{10}O_3N_2$. Farblose Krystalle. F. 106°. Erhitzt man dies Salz 2 Stdn. in sd. Nitrobenzoldampf, so entsteht *3-Keto-1,3-dihydroindasol*, $C_7H_6ON_2$ (I.). Bräunliche Krystalle aus A. F. 242°. Dieselbe Verb. entsteht aus *Salicylsäurehydrazid*. Hierbei bildet sich als Nebenprod. *Disalicylsäurehydrazid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = $HOC_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4OH$. Weiße Blättchen aus viel A. F. 301°. — *o-Kresotinsäure*. Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Farblose Krystalle. F. 133 bis 134°. — *m-Kresotinsäure*. Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Gelbliche Krystalle. F. 137 bis 138°. — *p-Kresotinsäure*. Hydrazinsalz, $C_8H_{12}O_3N_2$. Gelbliche Krystalle. F. 130°.

Digitized by Google

Alle drei Salze liefern beim Erhitzen untrennbare Gemische, deren N-Gehalt zwischen dem des Hydrazids und dem des Dihydroindazols liegt. — *β-Oxynaphthoesäurehydrazid*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$ (II.). Aus β-Oxynaphthoesäureester u. ½ Tl. Hydrazinhydrat beim Erhitzen. Gelbliche Blättchen aus A. F. 203—204° unter Zers. Bei 180° Bräunung. — *Benzal-β-oxynaphthoesäurehydrazid*, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = HOC_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus 2 g β-Oxynaphthoesäurehydrazid und 1,1 g Benzaldehyd in A. beim Kochen. Gelbliche Krystalle. F. 224,5°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 157 bis 164. 1/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und **W. Tropp**, *Über ditertiäre Alkohole aus Phenanthrenchinon.* Die aus Phenanthrenchinon entstehenden ditertiären Alkohole können als *o-Dichinole* angesehen werden und entsprechen den früher (ZINCKE, BUFF, LIEBIGs Ann. **341**. 351; C. **1905**. II. 1423) untersuchten p-Dichinolen. Es erschien daher möglich, aus ihnen durch Abspaltung von 2 Mol. W. chinoide KW-stoffe zu erhalten.

I. $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ → II. $C_6H_4(C(OH)CH_3)_2C_6H_4$ → III. $C_6H_4(C{=}CH_2)_2C_6H_4$ IV. $C_6H_4(C{=}CH_2)(CCl{-}CH_3)C_6H_4$

V. $C_6H_4(C(CH_3)_2O)C_6H_4$ VI. $C_6H_4(C \cdot CH_3)(C{=}O)C_6H_4$ VII. $C_6H_4(C(OH)C_2H_5)_2C_6H_4$ VIII. $C_6H_4(C(C_2H_5)O)C_6H_4$

IX. $C_6H_4(C(OH) \cdot C_6H_7)_2C_6H_4$ X. $C_6H_4(C(C_6H_7)O)C_6H_4$ XI. $C_6H_4(C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2C_6H_4$

XII. $C_6H_4(C(C_7H_7)O)C_6H_4$ XIII. $C_6H_4(C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)(C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)C_6H_4$

Es konnten ohne Schwierigkeit verschiedene *ditertiäre Phenanthrenalkohole* (*Dialkyldioxydihydrophenanthrene*) erhalten werden. Doch gelang es nicht, 2 Mol. W. aus ihnen abzuspalten, vielmehr gehen dieselben, wie die gewöhnlichen Pinakone unter Abspaltung von 1 Mol. W. in *ringförmige Pinakoline* über. Doch bleibt die Rk. bei der B. eines *α*-Pinakolins stehen; ein *β*-Pinakolin entsteht nicht. Mit Oxydationsmitteln geben die ditertiären Phenanthrenalkohole Diketone, $R \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot R$, die durch Reduktion in saurer Lsg. die Alkohole zurückbilden. Mit PCl_5 reagieren die ditertiären Alkohole im allgemeinen nur unter Wasserabspaltung und Pinakolinbildung; bei der Dimethylverb. (II.) entsteht aber außerdem noch ein Chlorid, $C_{16}H_{13}Cl$, das vermutlich die Konstitution IV. hat. Mit alkoh. KOH läßt sich aus diesem Chlorid HCl abspalten; es entsteht aber nicht der ungesättigte KW-stoff III., sondern ein noch unaufgeklärtes sauerstoffhaltiges Prod.

Experimenteller Teil. *9,10-Dimethyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethylglykol*), $C_{16}H_{16}O_2$ (II.). Aus 15 g Phenanthrenchinon in Ä. mit Magnesiumjodmethyl (4,6 g Mg, 30 g CH_3J) beim Erwärmen. Farblose, zugespitzte Prismen aus Chlf. oder Bzl.-Bzn., F. 164°; sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und h. Eg. Liefert keine Acetyl- oder Benzoylverb. Goldgelb l. in kons. H_2SO_4 unter Anhydridbildung. — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dimethyläthylenoxyd*, $C_{16}H_{14}O$ (V.). Aus vorstehender Verb. mit PCl_5 oder verd. H_2SO_4 oder Eg. + kons. H_2SO_4. Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Eg. oder A., F. 75°, sll. in Eg. und Bzl., wl. in A. Liefert mit HJ bei 150—160° *9,10-Dimethylphenanthren*, $C_{16}H_{14}$ (VI.). Farblose, zugespitzte Prismen aus verd. Eg., ll. in Eg., Bzl., Chlf., swl. in A., F. 139°. Ohne Zers. sublimierbar. Bei der Behandlung von Dimethyldioxydihydrophenanthren mit PCl_5 und

Digitized by Google

$POCl_3$ entsteht als Nebenprod. eine *Verb.* $C_{16}H_{13}Cl$ (IV.). Farblose Spieße aus Bzn., F. 155°, wl. in Bzn., sll. in A. und Ä. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH eine noch nicht näher untersuchte Verb. vom F. 94—95° (weiße Nadeln). — *9,10-Diäthyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-diäthylglykol*), $C_{18}H_{20}O_2$ (VII.). Aus Phenanthrenchinon u. Magnesiumjodäthyl analog der Methylverb. Mkr. Nädelchen aus Methylalkohol, F. 120—122°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert keine Acetylverb. — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dialkyläthylenoxyd*, $C_{18}H_{18}O$ (VIII.). Aus Diäthyldioxydihydrophenanthren in h. Eg. mit kons. H_2SO_4. Tafeln oder Prismen aus verd. Eg., F. 65°, ll. in Bzl., A. und h. Eg. Liefert mit HJ anscheinend *9,10-Diäthylphenanthren*. — *9,10-Dipropyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropylglykol*), $C_{20}H_{24}O_2$ (IX.). Aus 10 g Phenanthrenchinon mit 21 g Magnesiumpropylbromid in 100 ccm Ä. Prismen aus verd. Methylalkohol oder Nädelchen aus verd. Eg., F. 155—156°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dipropyläthylenoxyd*, $C_{20}H_{22}O$ (X.). Aus vorstehender Verb. mit Eg. und H_2SO_4. Tafel oder Prismen aus verd. Eg., F. 83°. Bleibt mit HJ bei 200° unverändert. — *9,10-Dibenzyldioxydihydrophenanthren* (*1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzylglykol*), $C_{28}H_{24}O_2$ (XI.). Aus Phenanthren u. 4 Mol. Magnesiumbenzylchlorid. Trikline Prismen aus Chlf. oder Bzl.-Bzn., F. 175°, ll. in Bzl., A., Chlf. und h. Eg. Liefert keine Acetylverb. (In einer Fußnote wird ein gefahrloses Verf. zur Darst. größerer Mengen von *Magnesiumbenzylchlorid* beschrieben.) — *1,2-o-Diphenylen-1,2-dibenzyläthylenoxyd*. $C_{28}H_{22}O$ (XII.). Aus Phenanthrenglykol mit Eg. u. H_2SO_4. Sternförmig gruppierte Prismen aus verd. Eg., F. 143°, ll. in Bzl., Chlf., Eg., wl. in A. Wird weder von Hydroxylamin, noch von Phenylhydrazin verändert. Mit HJ entsteht Benzyljodid und Phenanthren. Bei der Einw. von Magnesiumbromäthyl auf vorstehendes Oxyd entsteht eine *Verb.* $C_{30}H_{26}O$ (XIII.). Weiße Nadeln aus A., F. 186—187°, sll. in Eg. und Bzl., wl. in k. A. (LIEBIGs Ann. **362**. 242—59. 27/7. [6/6.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. Über die Einwirkung von Säuren auf Chlorophylle.* Von **Lad. Hildt, L. Marchlewski** und **J. Robel** (vergl. auch C. **1908**. I. 1058. 1630). Die Vff. ziehen aus dieser Arbeit, welche in die Kapitel zerfällt: Historisches, Über Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen, Darstellung des Phyllogens aus Ahornblättern, Phyllogen aus Akazienblättern, Phyllogen aus Ficus repens-Blättern, Chlorophyllan aus Brennesselblättern, Verhalten von Phyllogen, Phäophytin und Chlorophyllan HCl gegenüber, optisches Verhalten des Phyllogens, Phäophytins und Chlorophyllans, quantitative Absorptionsverhältnisse der Phyllogen-Äther-Lösungen, komplexe Metallsalze des Phyllogens und Vergleich des Chlorophyllans mit Phylloxanthin, nachstehende Schlüsse. *Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen* sind identische Substanzen. Phäophytin und Phyllogen, aus Chlorophyll durch Säurewrkg. bei niederer Temp. gewonnen, enthalten in der Regel kein Phyllocyanin, bezw. keine Abbauprodd. der Chlorophylle, welche den äth. Lsgg. durch 15%ige HCl entzogen werden. Es gibt jedoch Phäophytine, bezw. Phyllogene, wie dasjenige der Akazienblätter, welche geringe Mengen von stärker basischen Prodd. enthalten. Möglicherweise wirkt 15%ige HCl auf Phäophytine und Phyllogene derartiger Pflanzen bereits zersetzend unter B. von *Phyllocyanin*. *Chlorophyllan* wird bei höherer Temp. erhalten u. kann bereits infolge der Wrkg. der Pflanzensäure Zersetzungsprodd. enthalten. Es gelang, ein genuines Chlorophyllan durch entsprechende Reinigung von dem basischen Bestandteil zu befreien, in der Regel wird aber Phyllogen einheitlicher sein als Chlorophyllan. Es ist verfehlt, für die aus Chlorophyll bei gelinder Säurewrkg. entstehenden Prodd. neue Namen einzuführen, und es empfiehlt sich, die Namen Phyllogen u. Phäophytin fallen zu lassen, nur den chronologisch frühesten Namen

Digitized by Google

Chlorophyllan beizubehalten und Bezeichnungen wie Chlorophyllan α und β oder Chlorophyllan und *Allochlorophyllan* (für die phytolfreien Derivate) anzunehmen. Endlich muß die Lecithinauffassung des Chlorophyllans endgültig fallen gelassen werden.

Aus den Einzelheiten der Abhandlung sei herausgehoben: Auch Chlorophyllpyrrol reagiert wie Hämopyrrol mit Diazoniumsalzen und liefert ein ganz analoges, höchstwahrscheinlich identisches Prod. — *Komplexe Verbindung des Phyllogens mit $Zn(OH)_2$ und CO_2*; entsteht, wenn man eine alkoh. Lsg. von Phyllogen bei Siedehitze mit frischgefälltem, gut ausgewaschenem $Zn(OH)_2$ versetzt u. weiter kochend mit CO_2 behandelt; dunkelgrünblaue Masse, l. in Ä. mit grüner Farbe und stark roter Fluorescenz. Auch mit Zinkacetat und Kupferacetat reagiert Phyllogen in essigsaurer Lsg. leicht. Die *Cu-Verb.* zeigt in äth. Lsg. keine Fluorescenz. Auch *Phylloxanthin* liefert mit Zinkacetat eine komplexe Verb. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 261—96. April; Biochem. Ztschr. **10**. 131—66. 5/5. [1/4.] Med.-chem. Lab. d. Univ. Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe. II. Über die Umwandlung des Phyllotaonins in Phytorhodine.* Von **Tad. Koźniewski** und **L. Marchlewski**. (Vgl. vorst. Ref. und Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 616; C. **1907**. II. 1418.) *Alkachlorophyll* gibt mit SS. Phyllotaonin und seine Ester. Phyllotaonin wird beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel umgewandelt in *Allophyllotaonin*. Allophyllotaonin ist schwächer basisch als Phyllotaonin, letsteres geht aus der äth. Lsg. in 6%ig. HCl, die Alloverb. nicht in 15%ig. HCl. Die Absorptionsspektra beider Substanzen sind verschieden. Allophyllotaonin wird durch Alkali leicht, besonders beim Erwärmen, in Phyllotaonin umgewandelt. Die gegenseitige Umwandlung dieser Phyllotaonine beruht wahrscheinlich auf der Öffnung, bezw. Schließung einer Lactamgruppierung. — Nach ihren Verss. glauben die Vff., daß Allophyllotaonin durch SS. bei Anwesenheit von A. bei höherer Temp. in Farbstoffe umgewandelt wird, welche mit den Phytorhodinen von WILLSTÄTTER und MIEG (LIEBIGs Ann. **350**. 1; C. **1907**. I. 267) identisch sind. Danach verläuft die Umwandlung des Alkachlorophylls in die Phytorhodine in zwei Phasen, wobei die erste die B. des Phyllotaonins, bezw. Allophyllotaonins ist. Ein auffallender Unterschied zwischen Phyllotaonin und Phytorhodin besteht im Verhalten zu Alkalien bei hoher Temp., Phyllotaonin bildet das beste Ausgangmaterial für die Darst. des Phylloporphyrins, aus Phytorhodin entsteht diese Substanz nicht.

Aus den Einzelheiten sei herausgehoben: Statt des Ba-Salzes des *Alkachlorophylls* stellten die Vff. das *K-Sals* her (grünes Pulver) und zers. dieses mit konz. HCl; dabei entsteht *Allophyllotaonin* als Hauptprod. neben wl. Nebenprodd.; es krystallisiert aus A. in feinen Nadeln. Über das *spektroskopische Verhalten* aller dieser Körper, besonders auch der in dieser Beziehung noch nicht untersuchten *Phytorhodine* vergleiche das Original. — *Phytorhodin f* ist wahrscheinlich mit *Phylloxanthrubin* identisch. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 247—61. April; Biochem. Ztschr. **10**. 472—85. 23/6. [21/5.] Medizin.-chem. Inst. der Univ. Krakau.) BLOCH.

L. Marchlewski, *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Euler und E. Nordenson über Möhrencaroten* (vgl. S. 797). Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher (vgl. Chemie des Chlorophylls. Hamburg 1895. S. 70) die Behauptung, Caroten gäbe beim Oxydieren ein cholesterinartiges Prod., widerlegt hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 554. 25/8. [16/7.].) BUSCH.

Otto Leers, *Über Photomethämoglobin. Photomethämoglobin* geht durch kräftige Reduktionsmittel oder durch Fäulnis in reduziertes Hb über. Im Spektrum der

Digitized by Google

Photomethämoglobinlsg. ist ein breites Band im Grün zwischen *D* u. *b*, entsprechend λ = 583—522, dessen Lage in neutraler, schwach saurer oder alkal. Rk. dieselbe bleibt. Absolute Verdunklung beginnt kurz vor F. Bei Prüfung einer großen Zahl Methämoglobin bildender Stoffe ergab sich, daß die Umwandlung des Methämoglobins in Photomethämoglobin nur in den mit Ferri- u. Ferrocyankalium bereiteten (neutralen wie alkal.) Methämoglobinlsgg. zu erreichen war; es gelang aber auch in den anderen Methämoglobinlsgg. sofort, nachdem eine kleine Quantität Ferricyankalium in Substanz oder anderer Cyanverb. hinzugefügt worden war. Auf diese Weise erhaltene Photomethämoglobinlsgg. geben in stärkerer Konzentration die charakteristischen Blausäurerkk. Das Photomethämoglobin ist sehr vergänglich. — Die Unterss. bestätigen die Ansicht, daß Photomethämoglobin und Cyan(met)hämoglobin identische Modifikationen des Blutfarbstoffs sind. (Biochem. Ztschr. **12**. 252 bis 258. 8/8. [14/7.] Univ.-Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde.) RONA.

Louis Kahlenberg und **Robert K. Brewer**, *Gleichgewicht im System: Silbernitrat und Pyridin.* Das vollständige Gleichgewicht aller Systeme, die sich aus den beiden Stoffen *Silbernitrat* und Pyridin aufbauen lassen, wurde durch Aufnahme der Löslichkeitskurve zwischen —48,5°, dem F. des Pyridins, und +110° festgestellt. Die kryohydratische Temperatur beträgt —65°, zwischen ihr u. der Temperatur 110° liegen 3 Knickpunkte der Löslichkeitskurven, entsprechend den drei festen Bodenkörpern $AgNO_3 \cdot 6C_5H_5N$, $AgNO_3 \cdot 3C_5H_5N$ u. $AgNO_3 \cdot 2C_5H_5N$. Die erste Verb. ist zum ersten Mal dargestellt worden; ihre Krystallform ließ sich nicht feststellen, da sie sich oberhalb —25° zu rasch zersetzt. Die Verb. mit 3 Pyridinmolekeln wandelt sich bei +48,5° um; die Verb. mit 2 Pyridinmolekeln schmilzt bei +87° unzersetzt. (Journ. of Physical Chem. **12**. 283—89. April. [Jan.] Lab. of Phys. Chem. University of Wisconsin, Madison.) SACKUR.

Physiologische Chemie.

Wl. Butkewitsch, *Die Umwandlung der Eiweißstoffe in verdunkelten grünen Pflanzen.* Unterss. an erwachsenen, unter normalen Bedingungen entwickelten Hafer- und Bohnenpflanzen ergaben, daß in den verdunkelten Pflanzen *Asparagin*, ebenso wie in Keimlingen, wenn nicht vollständig, so doch jedenfalls zum Teil durch sekundäre Umwandlung der primären Prodd. des Eiweißzerfalls (Leucin, Tyrosin) entsteht. (Biochem. Ztschr. **12**. 314—30. 8/8. [5/7.] Nowo-Alexandria, Rußland. Pflanzenphysiol. Lab. des Inst. für Land- u. Forstwirtschaft.) RONA.

Guido Borghesani, *Neue Studien über den Mais. Beitrag zur chemischen Kenntnis italienischer landwirtschaftlicher Produkte. Italienischer Mais* enthielt, auf Trockensubstanz bezogen, in % 3,21 Pentosane (mittlere Abweichung 0,42) und 0,237 Lecithin (mittlere Abweichung 0,017). Diese Daten sind charakteristisch für den italienischen Mais besonders im Vergleich zum amerikanischen. Hervorzuheben ist noch, daß das Verhältnis zwischen Fett (Mittel von 4 Bestst. 4,16%) u. Lecithin (Mittel 0,24%) im italienischen Mais, bezogen auf die Trockensubstanz, eine charakteristische Konstante = 17,5 (mittlere Abweichung 0,48) darstellt. (Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 233—40. [Mai.] Bologna. Chem. Lab. d. K. Zölle.) ROTH-Cöthen.

Nils Andersson, *Über das Verhalten des Blutzuckers beim Aderlaß.* Verss. an Kaninchen zeigen, daß der Blutzuckergehalt unverändert bleibt, wenn die Blutentnahme unmittelbar nach dem vorhergehenden Aderlaß stattfindet; bereits nach 5 Min. steigt die Blutzuckerkonzentration beträchtlich an. Nach u. nach steigt der

Digitized by Google

Zuckergehalt weiter an, und die Vermehrung kann nach ½ Stde. ca. 191,7% betragen. Dies Ansteigen scheint von der zuerst entnommenen Blutmenge unabhängig zu sein. Der nach Vergärung zurückgebliebene „Restzucker" erwies sich im normalen Blut konstant, nämlich 0,3%. Da der Gesamtzucker auch ziemlich konstant (0,12—0,14%) ist, so kann man den Restzucker zu 25% u. Traubenzucker zu 75% des Gesamtzuckers schätzen. Von Wichtigkeit ist, daß der Restzucker bei Hyperglucämie vermehrt gefunden ist, und zwar steigt er ungefähr in derselben Proportion wie der Traubenzucker empor. Die Unterss. über die Natur des Restzuckers sprechen dafür, daß hier eine Pentose vorliegt. (Biochem. Ztschr. **12**. 1—7. 22/7. [10/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Kurt Meyer, *Versuche über die chemische Natur der hämolytischen Immunkörper.* Vf. ging bei seinen Verss. von einem im Vakuum eingetrockneten Hammelblut-Kaninchenimmunserum aus, von dem 0,05 mg, aufgelöst in 1 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg., bei Zusatz von 0,04 ccm frischen Meerschweinchenserums 1 ccm 5%ige Hammelblutkörperchen-Aufschwemmmung eben komplett lösten. Gehört der hämolytische Immunkörper zu den Lipoiden, so muß er sich mit den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln extrahieren lassen. Dies war nicht der Fall. Die Löslichkeitsverhältnisse des hämolytischen Immunserums sprechen mithin gegen seinen Lipoidcharakter. — Vf. wandte sich, da an eine Kohlehydratnatur der Immunstoffe nicht zu denken war, denjenigen Verff. zu, die bei der Trennung der Eiweißkörper geübt werden, um etwa die Eiweißnatur der Immunstoffe darzutun. Die Verss. begannen mit Studien über die Verteilung des Hämolysins zwischen den einzelnen Fraktionen des Blutserums. Ein Teil der Dialysierverss. ergab, daß das Hämolysin mit dem im W. unl. Globulinanteil nicht ausfällt, sondern zur vereinigten wasserlöslichen Globulin- und Albuminfraktion geht. Bei anderen Verss. dieser Art dagegen verblieb der Immunkörper an dem Globulinnd. Die Differenz erklärt sich daraus, daß Vf. einmal mit einem eingetrockneten, das andere Mal mit einem frischen Serum arbeitete. Beim Eintrocknen eines hämolytischen Serums ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse des Immunkörpers. Jedenfalls geht aus den Verss. hervor, daß sich durch die Dialyse eine merkliche Anreicherung des Immunkörpers in bestimmten Fraktionen nicht erreichen läßt.

Es wurde dann die fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat auf das Immunserum angewandt, mit Beschränkung auf ⅓- u. ½-Sättigung. Die Albuminfraktion war frei von hämolytischem Immunkörper; eine weitere Beschränkung desselben auf einzelne Fraktionen der Globuline ließ sich nicht erreichen, ebensowenig scheint eine Anreicherung des Immunkörpers in bestimmten Fraktionen in dem Sinne, daß seine Menge im Verhältnis zum Eiweißgehalt steigt, stattzufinden. Weiter wurden Methoden, die sich bei Darst. anderer wirksamer Substanzen, so der Fermente aus Eiweißgemischen, bewährt hatten, auf das hämolytische Serum angewandt, ferner wurde sein Verhalten zu chemischen Eingriffen (Oxydation mit $KMnO_4$, H_2O_2, Reduktion mit Natriumamalgam, Einw. von N_2O_3) und zu Fermenten untersucht. Die Zerstörbarkeit des Immunkörpers durch das Pankreasferment deutet auf seine Eiweißnatur; sein Verhalten gegen chemische Reagenzien spricht nicht dagegen. In seinem Verhalten gegenüber elektropositiven und -negativen Kolloiden, bezw. Suspensionen folgt er den Eiweißkörpern. (Arch. f. Hyg. **67**. 114—33. Juli. [10/2.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriolog. d. Univ.) PROSKAUER.

O. Harzbecker und **A. Jodlbauer**, *Über den zeitlichen Ablauf der Hämolyse bei der Belichtung sensibilisierter roter Blutkörperchen.* Sowohl bei den Verss. mit Eosin als bei denen mit dichloranthracendisulfosaurem Natrium als Sensibilisatoren tritt die Hämolyse erst nach längerer Belichtungsdauer in Erscheinung und wird

Digitized by Google

ganz allmählich vollständig. Für den zeitlichen Ablauf der Hämolyse ist es gleichgültig, ob der fluorescierende Stoff nur innerhalb oder außerhalb u. innerhalb der Zelle wirkt. — Schon die Belichtungsdauer von 1 Min. führt zu einer Zellschädigung, die sekundär im Dunkeln eine Totalhämolyse zur Folge hat zu einer Zeit, wo unbelichtete Blutkörperchen noch keine Veränderung zeigen. Die Hämolyse trat bei den mit $^1/_{2500}$ Mol. Eosin sensibilisierten Blutkörperchen in der gleichen Zeit und Stärke ein wie bei den nicht sensibilisierten. Die Belichtung im ersten Falle führt zu einer Hämolyse mit Zellauflösung, während die Belichtung des hängenden Tropfens zu einer ohne Zellauflösung führt. (Biochem. Ztschr. **12**. 306—13. 8/8. [15/7.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Haensel, *Über den Glykogengehalt des Froschlaiches.* Die Best. des *Glykogens* (nach PFLÜGER) ergab an drei zu verschiedenen Zeiten dem Teich entnommenen Proben *Froschlaich* (auf Trockensubstanz bezogen) folgende Werte: 4,085%, 2,213%, 1,287%. Gewogene Mengen frischen Laiches (100 g) in Lsgg. (1% in Teichwasser) von Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker und Glycerin gebracht und auf Glykogen untersucht, zeigten, daß durch Zuführung von Rohrzucker, Traubenzucker und Milchzucker eine ganz erhebliche Vermehrung des Glykogens stattfindet. Der Höchstgehalt ist im Traubenzuckerlaich festzustellen; das Glykogen der Glycerinlsg. weicht um ein weniges von dem des Kontrollvers. ab. (Biochem. Ztschr. **12**. 138—42. 22/7. [26/6.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. für exper. Therapie.) RONA.

Tadasu Saiki, *Chemische Untersuchung der nichtgestreiften Säugetiermuskeln.* Als Ausgangsmaterial diente der Magen und die Harnblase vom Schwein. Die Unterss. des Vfs. bestätigten den höheren Wassergehalt der nichtgestreiften Muskeln den gestreiften gegenüber. Glykogen konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. In beiden Organen wurde Paramilchsäure aufgefunden und als Zn-Salz isoliert. Magenmuskeln enthielten 0,05%, Harnblasenmuskeln 0,07%. Der Gehalt an Kreatin u. Kreatinin war geringer als in gewöhnlichen Muskeln. Von *Purinbasen* wurden aufgefunden *Hypoxanthin*, u. zwar frei vorkommend, ferner Spuren von *Guanin* u. *Adenin*. *Xanthin* wurde nicht aufgefunden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Unterss. KOSSELS überein, daß Adenin und Guanin in Fleischextrakt nur in Spuren vorkommen. Der Hämoglobingehalt wurde zu 0,03% festgestellt, der Gehalt an Konnektivgeweben betrug bei den Magenmuskeln des Schweines 1,5—2,9%, bei den Blasenmuskeln 3,0—3,2%. Der Gehalt an Na, Fe, Ca, Cl ist bei den trockenen, fettfreien, nichtgestreiften Muskeln höher als bei den gewöhnlichen Muskeln. Während bei den gestreiften Muskeln Kalium dem Natrium gegenüber vorherrscht, und ebenso Magnesium dem Calcium gegenüber, ist dies bei den nichtgestreiften Muskeln nicht der Fall. Auffallend ist der hohe Gehalt an Calcium. Auch über die Muskelstarre finden sich einige Angaben. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 483—95. Juni. [7/4.] Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Doris-L. Mackinnon und **Fred Vles**, *Über die optischen Eigenschaften einiger kontraktiler Elemente.* Vff. haben die Beziehung der Doppelbrechung und der Depolarisation bei verschiedenen kontraktilen Organen untersucht und gefunden, daß sich letztere in bezug auf ihr Verhalten zwischen gekreuzten Nicols in zwei Gruppen teilen lassen: die muskulären Elemente erhellen das Lichtfeld durch Doppelbrechung, Flimmer-Flagellen durch Aufhebung der Polarisation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 388—90. [17/4.*].) LÖB.

J. E. Abelous und **E. Bardier**, *Über das Urohypertensin.* Vff. nennen *Uro-*

Digitized by Google

hypertensin eine Substanz, welche sie aus einem Ätherextrakt des *Urins* mit Oxalsäure gefällt hatten. Das Urohypertensin übt in wss. Lsg. eine gefäßverengende Wrkg. aus. Diese ist peripherischen Ursprungs und erfolgt hauptsächlich durch Reizung der peripherischen Ganglien des großen Sympathikus und in geringerem Grade durch Reizung der Gefäßmuskelfasern. Neben der gefäßverengenden und blutdrucksteigernden Wrkg. zeigt sich ein Einfluß auf das Respirationszentrum (Polypnoe) und auf einige Sekretionen (Speichel, Tränen). (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 208—9. [20/7.*].) GUGGENHEIM.

Keith Lucas, *Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit im Nerven.* Vf. glaubt, daß die Best. des Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{\text{Geschwindigkeit bei Tn} + 10}{\text{Geschwindigkeit bei Tn}}\right)$ bei verschiedenen Prozessen im Nerven und im Muskel einen Beitrag zur Charakterisierung dieser Vorgänge zu bieten vermag. Er bestimmt diesen Koeffizienten in den Nerven des Frosches und findet für Tn = 8,0 und 9,0° einen Mittelwert von 1,79. Dieser Koeffizient stimmt ungefähr überein mit dem von WOOLLEY (vgl. folgendes Ref.) für den Froschmuskel gefundenen Wert. (Journ. of Physiol. **37**. 112—21. 30/6. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

V. J. Woolley, *Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit und der latenten Periode im Muskel* (vgl. vorstehendes Ref.). Mit dem von KEITH LUCAS (Journ. of Physiol. **34**. 51) beschriebenen App. wurde bei verschiedenen Tempp. die Zeit gemessen, welche eine Induktionswelle beim Durchgang zwischen 2 Punkten längs eines Muskels gebraucht. Die Zeit, die verstreicht vom Durchgang der Induktionswelle bis zum Erscheinen der Kontraktionswelle am einen Ende, wird als Latenzperiode bezeichnet, während der Zeitraum bis zum Beginn der Kontraktion am anderen Ende die Leitungszeit der Kontraktionswelle im betrachteten Muskelstück angibt. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Kontraktionswelle im Sartorius des Frosches schwankte in den verschiedenen Muskeln zwischen 1,46 und 2,37. Der Mittelwert der Temperaturkoeffizienten zwischen 5 und 15° ist 2,01, zwischen 10 und 20° = 1,79. Der Temperaturkoeffizient der Latenzperiode der Kontraktion im selben Muskel schwankte zwischen 2,65 und 4,47. Mittelwerte für den Intervall 5—15° = 3,34 und 3,51 für 10—20°. (Journ. of Physiol. **37**. 122—29. 30/6. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

E. V. Mc Collum und **E. B. Hart**, *Über das Vorkommen eines phytinspaltenden Fermentes in tierischen Geweben.* Aus ihren Verss. über die Auffindung einer *Phytase*, eines *phytinspaltenden Fermentes* folgern Vff., daß die Leber und das Blut in der Lage sind, die Salze des Phytins (Anhydrooxymethylendiphosphorsäure) unter B. von anorganischer Phosphorsäure zu spalten. Das Na-Salz des Phytins wurde durch Extraktion von Weizenkleie gewonnen. Die wss. oder glycerinhaltigen Organextrakte wurden bei 38—40° unter Zusatz von Chlf. und Toluol mit der Phytinlsg. behandelt. Nach 1—2-tägigem Stehen wurde die Mischung erhitzt, und die Eiweißkörper wurden unter geringem Zusatz von Essigsäure durch Koagulation entfernt. Die entstandene Phosphorsäure wurde durch neutrale Ammoniummolybdatlsg. bei Ggw. einer Spur HNO_3 gefällt. Muskel- und Nierenextrakte enthielten keine Phytase. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 497—500. Juni. [20/4.] Wisconsin. Experiment Station. Agricult. Chem. Lab. Zweite Mitteilung.) BRAHM.

L. Michaelis, *Nachtrag zur Absorptionsanalyse der Fermente.* (cf. S. 83.) Arbeitet man mit sehr verd. Lsgg., so wird auch das *Pepsin* von Kaolin vollkommen adsorbiert: es ist, wie alle bisher untersuchten animalischen Fermente, amphoter.

Digitized by Google

Ein sicherer Einfluß der Rk. des Mediums auf die Adsorbierbarkeit des Pepsins war nicht nachweisbar. Irgend eine Differenz des Pepsinpräparates bezüglich seiner Adsorbierbarkeit in seinen beiden Eigenschaften als Pepsin u. als Lab hat sich nicht ergeben. (Biochem. Ztschr. **12**. 26—27. 22/7. [22/6.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RONA.

C. Hugh Neilson und **D. H. Lewis**, *Der Einfluß der Nahrung auf die amylolytische Kraft des Speichels.* Auf Grund ihrer Unterss. an Menschen, die zum Teil einer kohlehydrat-, zum Teil einer eiweißreichen Kost ausgesetzt wurden, konnten Vff. feststellen, daß in ersterem Falle der Speichel eine stärkere amylolytische Kraft besitzt, die länger vorherrscht, als bei eiweißreicher oder gemischter Kost. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 501—6. Juni. [20/4.] St. Louis. Univ. Physiolog. Dep.) BRAHM.

Hans Aron, *Kalkbedarf und Kalkaufnahme beim Säugling und die Bedeutung des Kalkes für die Ätiologie der Rachitis.* (cf. Biochem. Ztschr. **8**. 1; C. **1908**. I. 1720.) Vf. führt in seiner kritischen Darlegung der die Rachitisfrage betreffenden Tatsachen aus, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß eine ganze Zahl von Fällen rachitischer Erkrankungen der Knochen, wie man sie bei Muttermilchnahrung beobachtet, auf eine ungenügende Kalkzufuhr in der Nahrung zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. **12**. 28—77. 22/7. [15/6.] Berlin. Physiolog. Inst. der K. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Arnold Orgler, *Berichtigung.* Vf. berichtigt einige von ihm in der Kritik der Arbeit von H. ARON u. SEEBAUER (Biochem. Ztschr. **8**. 10; C. **1908**. I. 1720) gemachte Ausführungen (vgl. S. 85). (Biochem. Ztschr. **12**. 335—36. 8/8. [7/7.]) RONA.

Leonhard Hill und **Martin Flack**, *Die Wirkung von Kohlendioxydüberschuß und von Sauerstoffmangel auf die Atmung und den Kreislauf.* An Hand von Blutdruck- und Atmungskurven verfolgen Vff. nach einer ausführlichen Besprechung früherer Verss. den Einfluß verschiedener Konzentrationen von CO_2 und von O auf die Atmung und den Kreislauf von Hunden und Katzen. Bei *CO_2-Überschuß* beobachtet man zuerst (von 6—35%) vermehrte Atmung, die mit steigendem CO_2-Partialdruck zunimmt. Dieses Verhalten zeigt sich am deutlichsten bei einem Prozentgehalt von 15—30% CO_2. Wird der CO_2-Gehalt größer als 30—35%, so tritt eine beklemmende und narkotische Wrkg. auf, die bei sehr hohen Konzentrationen (80%) mit einer vollständigen Hemmung der Atmung endet. Der Blutdruck erfährt am Anfang ebenfalls eine Erhöhung. Diese Wrkg. ist am besten ausgeprägt von 15 bis 22% CO_2. Bei 34% beginnt das CO_2 auf den Herzmuskel einen hemmenden Einfluß auszuüben, von dem er sich durch reine Luft und Massage leicht erholt. Vff. glauben, daß in den durch Sauerstoffmangel verursachten Vergiftungsfällen (CO- und Nitritvergiftung) und in Ertrinkungs-, Erstickungs- und Chloroformvergiftungsfällen der atmungsbefördernde Einfluß eines kleineren CO_2-Überschusses die künstliche Atmung wirksam zu unterstützen vermag. Was die Wirkungsweise des CO_2-Überschusses anbetrifft, so scheint sowohl die Hemmung der Herztätigkeit, wie die Steigerung des Blutdruckes eine direkte Wrkg. auf die betreffenden Zentren zu sein. Auch der Einfluß auf die Atmungstätigkeit scheint einem direkten und nicht einem reflektorischen (vom Trigeminus oder Vagus übermittelten) Reiz zu entspringen. *Sauerstoffmangel* ruft anfangs eine vermehrte Atmung hervor, die von einer Steigerung des Blutdruckes gefolgt ist. Zuletzt wird die Atmung gehemmt. Gleichzeitig beginnt der Blutdruck zu sinken, dabei nimmt durch Reizung des Vaguszentrums die Herztätigkeit allmählich ab. Nach längerer Unterbrechung der Respiration finden bei stets sich verminderndem Blutdruck und abnehmender

Digitized by Google

Herstätigkeit einige vereinzelte krampfhafte Atmungsverss. statt. Bei Wiederherstellung der normalen Atmungsverhältnisse steigt der Blutdruck in sehr kurzer Zeit über das ursprüngliche Niveau.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. der Alveolarluft, wenn der Atem, solange als möglich, angehalten wird. Diese Unterss. wurden 1. unter gewöhnlichen Bedingungen gemacht, 2. nach Einatmung von O, und 3. nach Muskelarbeit. Um zu sehen, ob das Anhalten des Atems irgend einen Effekt auf die Zirkulation ausübt, wurden die dabei erhaltenen Resultate den Beobachtungen gegenübergestellt, die erhalten wurden, wenn in einem geschlossenen Gummischlauch ein- und ausgeatmet wurde. Es zeigte sich dabei, daß die Unfähigkeit, den Atem anzuhalten, mehr vom O-Mangel abhängt als vom CO_2-Überschuß. Das Vermögen, den Atem zurückzuhalten, wird sehr stark erhöht, wenn man einen Überschuß von O in den Lungen hat. Aus- u. Einatmen in einem kleinen geschlossenen Raum vermehrt das Vermögen, einem O-Mangel oder CO_2-Überschuß zu widerstehen, da dabei keine mechanische Hinderung der Zirkulation auftritt. Wenn im O-Überschuß aus einem abgeschlossenen Raum geatmet wird, so kann der CO_2-Gehalt der Exspirationsluft bis 10% erreichen, bevor von neuem Atem geschöpft werden muß. Bei Muskelarbeit scheint die vermehrte Atmung eher durch CO_2-Überschuß veranlaßt zu sein als durch O-Mangel. (Journ. of Physiol. **37**. 77—111. 30/6. London. Physiol. Lab. of the Medical Coll.) GUGGENHEIM.

T. Stuart Hart, *Bemerkungen zu der Folinschen Trennungsmethode des Acetons und der Acetessigsäure.* Durch eine Reihe von Verss. konnte Vf. feststellen, daß in gewissen Fällen die Ausscheidung des Acetons konstanter ist, als die der Acetessigsäure. Ein konstantes Verhältnis zwischen der Aceton- u. Acetessigsäureausscheidung ist nicht vorhanden. Bei Zunahme der Gesamtausscheidung wird dieselbe durch eine Vermehrung der Acetessigsäureausscheidung bedingt. Die FOLINsche Methode erwies sich als sehr brauchbar. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 473—76. Juni. [21/2.] New-York City. Lab. von E. G. JANEWAY.) BRAHM.

Claudio Fermi, *Über das Tollwutimmunisierungsvermögen der normalen Nervensubstanz des Menschen und verschiedener Tierklassen. Interessante Unterschiede zwischen verschiedenen Nervensubstanzen.* Vf. stellt fest, daß das Immunisierungsvermögen der Nervensubstanz nicht von dem Gehalt an *Lipoiden* wie Cholesterin und Lecithin abhängt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 231—40. Mai. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

H. D. Dakin, *Mitteilungen über den relativen Absorptionsgehalt optisch isomerer Körper durch die Därme.* Durch eine Reihe von Verss. an anästhetisierten Hunden konnte Vf. nachweisen, daß die lebenden Zellen der Darmschleimhäute keine selektive Absorptionswrkgg. auf optisch-aktive Körper ausüben. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 437—38. Juni. [13/4.] New-York. Lab. von C. A. HERTER.) BRAHM.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* IX. Mitteilung. **Ernst Haas**, *Über die Beziehungen zwischen der stündlichen Stickstoffausscheidung und der Darmresorption in ihrer Abhängigkeit von Ruhe, Arbeit und Diurese.* Als die hauptsächlichen Ergebnisse der Arbeit sind vom Vf. die folgenden hervorgehoben. Nach einer einmaligen Eiweißzufuhr zeigt die zugehörige Kurve der stündlichen N-Mengen im Harn während der ersten 8 Stdn. eine sozusagen unveränderliche, nur relativ verschobene Form. Konstant erscheinen zwei, oft auch drei Maxima, das erste in der 2. Stde., das zweite in der 5. und das seltenere dritte in der 7. Stde. Die erste Erhebung ist zum größten Teile zurückzuführen auf eine Aus-

Digitized by Google

schwemmung N-haltiger Abbauprodd. aus den Geweben, hervorgerufen durch die bei der Mahlzeit miteingeführte Fl. Die zweite durchaus konstante Erhebung in der 5. Stde., sowie die inkonstantere in der 7. ist ein Ausdruck für die zu dieser Zeit intensivsten Resorptionsvorgänge im Darm und den Übergang der resorbierten Stoffe ins Blut. Intensive Arbeit des Organismus, sowie absolute Ruhe während der ersten 8 Stdn. nach einer einmaligen Eiweißzufuhr haben keinen merkbaren Einfluß auf die Menge des während dieser Zeit ausgeschiedenen Stickstoffs. Mit gesteigerter Harnmenge infolge künstlich erzeugter Diurese geht auch beim nicht hungernden Menschen bis zu einem gewissen Grade eine gesteigerte N-Ausfuhr parallel; diese rührt nicht von einer gesteigerten Eiweißzers. her, sondern von einer Ausschwemmung N-haltiger Zerfallsprodd. aus den Geweben. Die Wrkg. dieser Ausschwemmung kann deutlich nachgewiesen werden mit einer dem Vers. vorgeschalteten Ausspülung der Gewebe, da derselben jedesmal im Vers. selbst ein sehr merklich herabgesetztes N-Quantum entspricht. Und zwar beträgt nach vorhergehender gründlicher Ausspülung bei Vfs. Versuchsanordnung die Menge des im Harn erscheinenden N konstant 65% des aufgenommenen. Diese Zahl stellt also eine individuelle Konstante dar. (Biochem. Ztschr. **12**. 203—47. 8/8. [25/6.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

M. Watermann und **H. J. Smit**, *Nebenniere und Sympathicus.* Nach den Unterss. der Vff. (Näheres cf. Original) ist die pro ccm Cavablut dem Kreislauf zugeführte Adrenalinmenge (beim Kaninchen) = 0,0000001 g, also nur $^1/_5$ von der von EHRMANN berechneten. Elektrische Reizung der Nebenniere vermehrt die ausgeschiedene Adrenalinmenge. Der Zuckerstich ruft eine Adrenalinämie hervor. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 198—214. 11/8. Rotterdam. Reichsseruminst.) RONA.

K. B. Lehmann, *Neue Untersuchungen über die quantitative Absorption einiger giftiger Gase von Tier und Mensch durch den Respirationstraktus und seine Teile.* Diese in Gemeinschaft mit **Johannes Wilke**, **Jiro Yamada** und **Joseph Wiener** ausgeführten Unterss. erstrecken sich auf NH_3, HCl, SO_2, Essigsäure u. CS_2. (Arch. f. Hyg. **67**. 57—98. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Cramer, *Über die Assimilation von parenteral eingeführtem Eiweiß.* Die parenterale Einführung des Eiweißes (Eiereiweiß) geschah durch intraperitoneale Injektion in Kaninchen. Die Assimilation dieses parenteral eingeführten Eiweißes wurde kontrolliert durch Best. des im Harn ausgeschiedenen, nicht resorbierten Anteiles. Es findet stets teilweise Assimilation statt. Diese ist einige Zeit nach der Fütterung bedeutend intensiver, als wenn das Tier sich im nüchternen Zustand befindet. Nach wiederholter Injektion ist das Assimilationsvermögen bedeutend vermehrt. Vf. glaubt, daß die Assimilation des parenteral eingeführten Eiweißes an die Tätigkeit (Phagocytose) der Leukocyten gebunden ist. Damit bringt er die beim verdauenden Tier beobachtete vermehrte Assimilation in Zusammenhang. Auch die verminderte Albuminurie nach experimentell erzeugter Leukocytosis (Injektion steriler Salzlsg.) scheint diese Ansicht zu stützen. Aus diesen Tatsachen und weil normale Personen nach enteraler Einnahme von viel Eiweiß Albuminurie zeigen, schließt Vf., daß Eiweiß normalerweise assimiliert werden kann, ohne daß im Darmkanal eine vollständige Aufspaltung in die Komponenten vorausgegangen braucht. (Journ. of Physiol. **37**. 146—57. 30/6. Edinburgh. Physiol. Abteil. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Harold Pringle und **W. Cramer**, *Über die Assimilation von enteral eingeführtem Eiweiß.* Mit SCHRYVERs Methode wurde der Reststickstoff von Blut, Blutkörperchen, Serum, Darmschleimhaut und Lymphknoten der Eingeweidewände

Digitized by Google

bei gefütterten Tieren bestimmt und mit dem Reststickstoff derselben Elemente bei hungernden Tieren verglichen. Es zeigte sich, daß der inkoagulable N der Darmschleimhaut bei verdauenden gegenüber hungernden Tieren deutlich (um 4%) vermehrt ist. Die größte Zunahme (6,27%) zeigt der Rest-N der Lymphknoten. Auch das Blut der verdauenden Tiere zeigt eine kleine Vermehrung des nicht koagulierbaren Stickstoffanteiles, ein Teil dieser Zunahme muß den Blutkörperchen zugeschrieben werden. Vff. schließen aus ihren Befunden, daß die Leukocytentätigkeit bei der Eiweißassimilation eine Rolle spielt (vgl. vorstehendes Ref.). (Journ. of Physiol. **37**. 158—64. 30/6. Edinburgh. Physiol. Abteil. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Heinrich Gerhartz, *Zur Physiologie des Wachstums.* Die eingehenden Unterss. des Vfs., auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, zeigen, daß der Erhaltungsbedarf für den wachsenden Hund nicht eine einfache und genaue Funktion der jeweiligen Größe der aus dem Körpergewicht in der üblichen Weise abgeleiteten Körperoberfläche ist. Er liegt in den ersten Lebenswochen nach dem Entwöhnen beträchtlich höher als in den späteren Wachstumsperioden. Er ist unabhängig von der Zufuhrgröße und kann deshalb nicht im Sinne einer spezifisch-dynamischen Wrkg. der gereichten Nährstoffe (RUBNER) gedeutet werden. Während in der früheren Lebensepoche die Zahlen recht differieren, werden später die den einzelnen Individuen zukommenden Werte fast gleich. — Der Energiewert, aus dem der Anwuchs bestritten wird, bleibt die Zeit der Entw. hindurch ebenfalls nicht konstant. Das Gesamtbild der Verss. lehrt, daß den einzelnen Tieren verschiedene spezifische Wachstumsart zukommt, d. h. der Zuwachs an Gewicht ist nicht für beliebige Zufuhr, sondern nur innerhalb gewisser Grenzen proportional den für den Anwuchs disponiblen Energiemengen. Der optimale Zuwachs ist spezifisch verschieden. (Biochem. Ztschr. **12**. 97—118. 22/7. [6/6.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. K. Landw. Hochschule.) RONA.

Renato de Nicola, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das normal und auf das fettig degenerierte Herz.* $BaCl_2$ ist ein myokardisches Gift mit ausgeprägter Muskelwrkg., was daraus hervorgeht, daß es bei fettig degenerierten Herzen, je nach dem Grade der Entartung wenig oder gar nicht die Herzbewegung beeinflußt u. den Tod nur durch Erschöpfung bewirkt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **7**. 219—30. Mai. Neapel. Inst. f. allgemeine Pathologie der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Arthur R. Cushny, *Die Wirkung von optischen Isomeren. III. Adrenalin.* (Frühere Mitteilungen vgl. Journ. of Physiol. **30**. 176; **32**. 501; C. **1903**. II. 1458; C. **1905**. II. 564.) Natürliches l-Adrenalin übt auf den Blutdruck einen doppelt so starken Einfluß aus als das synthetisch dargestellte d l-Adrenalin. Vf. vermutet deshalb, daß d-Adrenalin überhaupt keine Wrkg. auf den Blutdruck und andere durch natürliches Adrenalin affizierte Organe ausübt. Die Prüfung eines teilweise von der l-Komponente befreiten d l-Adrenalins stützt diese Vermutung. (Journ. of Physiol. **37**. 130—38. 30/6. London. Pharmacol. Lab. Univ. Coll.) GUGGENHEIM.

A. Brissemoret und **J. Chevalier**, *Über die pharmakodynamische Wirkung des Cyclohexans und einiger seiner Derivate.* Die Wrkg. des *Cyclohexans*, C_6H_{12}, des *Cyclohexanols*, $C_6H_{11}OH$, des *Quercits*, $C_6H_6(OH)_5$, und des *Inosits*, $C_6H_6(OH)_6$, auf das überlebende Herz (Methode LANGENDORFF) wurde geprüft, indem man diese Substanzen in wss. Lsg. der LOCKEschen Durchströmungsflüssigkeit zufügte. Es zeigte sich bei sämtlichen Derivaten eine zweifache Wirkungsweise: 1. eine Reizung der intracardialen Nervenapparate, 2. eine Kontraktion des Herzmuskels. Die Einführung einer einzigen Alkoholgruppe (Cyclohexanol) vermehrt die Nerven-

Digitized by Google

wirkung, während die Anhäufung mehrerer OH-Gruppen (Quercit und Inosit) die Giftigkeit und die Nervenreisung vermindert u. die Muskelwirkung verstärkt. Vf. glaubt, daß in mehreren therapeutisch verwendeten Produkten (Fleischextrakt, Mistel-, Cochenille- und Nußbaumblätterextrakt die Wirkung auf die Muskelfaser teilweise dem in den Extrakten enthaltenen Inosit zuzuschreiben ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 217—19. [20/7.*].) GUGGENHEIM.

Leonhard Wacker, *Über die Wirkung der Saponinsubstanzen. Saponin*, Hunden (von ca. 7 kg Gewicht) 6 Wochen lang täglich per os verabreicht, wurde in Dosen von 0,5 g bis auf wenigen Ausnahmen gut vertragen, während größere Dosen Erbrechen verursachten. Mit Fleisch wird es besser vertragen als gel. in W. oder Milch. Das Allgemeinbefinden der Tiere war gut, ihr Körpergewicht nahm zu Im Urin trat Eiweiß auf. Die Unters. der getöteten Tiere ergab mkr. Fetteinlagerungen im Nierengewebe. — Einen unverkennbar anregenden Einfluß übt das Saponin auf die Arbeit der Magendrüsen aus, wie auch, wenn auch geringer, auf die Pankreassaftsekretion. (Biochem. Ztschr. **12**. 8—14. 22/7. [19/6.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. K. Pathol. Inst.) ROSA.

Helene Stoeltzner, *Über den Einfluß von Strontiumverfütterung auf die chemische Zusammensetzung des wachsenden Knochens.* Die chemische Unters. (bezüglich Einzelheiten cf. Original) zeigt, daß sowohl die durch kalkarme Fütterung, als auch die durch Strontiumverfütterung entstehende Knochenerkrankung von der Rachitis wesentlich verschieden ist. Während bei kalkarmer Fütterung im Knochen der Gehalt der fettfreien Trockensubstanz an Kalk nicht wesentlich vermindert ist, zeigt der rachitische Knochen eine sehr bedeutende Verarmung an Kalk. Die Knochensubstanz der mit Strontium gefütterten Tiere unterscheidet sich von derjenigen bei der Rachitis dadurch, daß sie erhebliche Mengen von wasserlöslichen Erdalkalien enthält. Dies ist bei kalkarmer Fütterung nur in geringem, bei Rachitis in noch geringerem Grade der Fall. Das Strontium lagert sich zwar in einer gewissen relativ bedeutenden Menge in den Knochen ab, vermag aber den im Futter fehlenden Kalk nicht in vollem Umfange zu ersetzen. (Biochem. Ztschr. **12**. 119—37. 22/7. [17/6.] Halle a. d. S. Poliklinik f. Kinderkrankheiten u. Chem. Inst. d. Univ.) ROSA.

G. Bruni, *Über die physiologische Wirkung isomerer, optischer Antipoden auf höhere Organismen.* Nach Verss. von PARI zeigten *rechts-* u. *linksdrehender Campher* qualitativ keine verschiedene Wrkg. auf Frösche, Stare, Hündinnen. Quantitative Verss. an 13 Kaninchen — je 1,5 g Campheröl (10%ig.) auf je 100 g des Tiergewichtes wurden dem Tier eingespritzt — ergaben, daß der linksdrehende Campher etwa 13-mal giftiger ist als der rechtsdrehende. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei Hündinnen gemacht. Vf. weist noch darauf hin, daß der linksdrehende Campher fast geschmacklos und sehr wenig prickelnd ist im Gegensatz zu dem bekannten frischen, pikanten Geschmack des gewöhnlichen Camphers. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 1—5. 23/7. 1908. [November 1907.] Padua.) ROTH-Cöthen.

L. Grünhut, *Die schweflige Säure in biochemischer Beziehung.* Der Vf. hat die spezifische Giftigkeit (reziproker Wert des Prod. aus Menge und Zeit der tötlichen Dosis) von formaldehydschwefligsaurem Natrium, acetaldehydschwefligsaurem Natrium, Natriumsulfit, acetonschwefligsaurem Natrium, glucoseschwefligsaurem Natrium, Natriumdisulfit u. von schwefliger Säure-Lsg. u. die relative Giftigkeit (spezifische Giftigkeit des formaldehydschwefligsauren Na = 1) berechnet. Es ergibt sich dann für die Giftwrkg. der Komplexsalze in wss. Lsg. dieselbe Reihenfolge wie für

Digitized by Google

den Komplexzerfall, so daß also die Giftwrkg. parallel läuft der Menge von schwefliger Säure, die sich in Form von $NaHSO_3$ u. HSO_3' in Lsg. befindet. Dementsprechend ist sie bei dem Natriumdisulfit, bei dem alle SO_2 in dieser Form vorhanden ist, größer als bei einem Komplexsalze. Die Giftwrkg. der letzteren wird lediglich durch den Gehalt ihrer Lsgg. an „freier schwefliger Säure" bedingt; sie sind also ungiftig und werden erst in wss. Lsg. zum Gifte. — Für die Beurteilung der spezifischen Giftwrkgg. wss. Lsgg. von Schwefeldioxyd gibt der Gehalt an $[H_2SO_3] + [SO_2]$ einen Maßstab. Ein Teil der Verss. von JACOBJ u. WALBAUM (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 421; Arch. f. Hyg. **57**. 87; C. **1906**. I. 1446) ist in den quantitativen Ergebnissen mit Vorsicht zu deuten, weil in salzsaurer Lsg. gearbeitet und durch Massenwrkg. der H-Ionen die Giftigkeit geändert wurde. Die Anschauung von JACOBJ u. WALBAUM, daß infolge der sauren Rk. von Körperflüssigkeiten die Komplexverbb. und Salze der schwefligen S. mit der erhöhten Giftigkeit der Schwefeldioxydlsg. zur Wrkg. gelangen müßten, ist nicht zutreffend. Die Destillationsverss. sind nicht beweisend, weil dadurch die Gleichgewichtszustände verschoben worden sind. Die Eigenschaft der H-Ionen, negative Katalysatoren des Komplexzerfalls zu sein, muß gerade das Gegenteil dessen bewirken, was JACOBJ und WALBAUM voraussetzen. (Biochem. Ztschr. **11**. 89—104. 27/6. Chem. Lab. FRESENIUS Wiesbaden.) BLOCH.

Walther Hausmann, *Über die photodynamische Wirkung chlorophyllhaltiger Pflanzenextrakte.* Vorläufige Mitteilung. Methylalkoholische Extrakte grüner Pflanzen wirken intensiv photodynamisch auf rote Blutkörperchen. (Biochem. Ztschr. **12**. 331—34. 8/8. [13/7.] Wien. Physiol. Inst. d. Hochschule für Bodenkultur.) RONA.

Ch. Mantoux, *Intradermoreaktion des Tuberkulins.* Mit diesem Namen bezeichnet Vf. die Reaktionen, die durch Injektion einer abgemessenen Tuberkulinmenge in die Haut erzeugt werden. $^1/_{100}$ mg einer entsprechend verd. Tuberkulinlösung bringt eine schon nach zwei Stunden merkliche Infiltration hervor, die nach 48 Stunden als zentrales Knötchen mit handgroßem, peripherischem Halo ihre reichste Entwicklung erreicht hat. Die Rk. wurde an 62 Personen geprüft. In 52 Fällen wurde sie mit der Cutireaktion verglichen und durch diese bestätigt. In unsicheren Fällen gab die Intradermoreaktion entschiedenere Resultate. Sie dürfte deshalb nach der Ansicht des Vfs. der Cutireaktion vorzuziehen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 355—57. [10/8.*].) GUGGENHEIM.

Otto v. Fürth und **Karl Schwarz**, *Über die Einwirkung des Jodothyrins auf den Zirkulationsapparat.* Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Untersa. in den folgenden Punkten zusammen. Die von CYON beobachtete erregende Wrkg. des *Jodothyrins* auf die Vagusendigungen im Herzen und die Depressoren wurde nicht bestätigt. Intravenöse Jodothyrininjektionen sind bei Hunden u. Kaninchen ohne eine direkte und unmittelbare Wrkg. auf den Zirkulationsapparat. Bei Katzen bewirkt intravenöse Injektion von Jodothyrin, einer Jodmenge von 0,2—0,3 mg entsprechend, einen jähen Abfall des Druckes und das Auftreten großer, langsamer Aktionspulse in der Dauer weniger Minuten. Die Aktionspulse sind durch eine Reizung des Vaguszentrums im verlängerten Marke bedingt und sistieren nach Ausschaltung der N. Vagi durch Durchschneidung oder Atropinisierung. Die auch in letzterem Falle, nach Halsmarkdurchtrennung, sowie nach Ausschaltung der sympathischen Ganglien durch Nikotin persistierende Drucksenkung ist nicht durch eine Erweiterung peripherer Gefäße bewirkt, sondern durch eine direkte Wrkg. auf das Herz. Bei wiederholten Jodothyrininjektionen gelangt das Vagusphänomen schnell, die davon unabhängige Drucksenkung viel langsamer in Wegfall. Dauernde Behandlung von

Digitized by Google

Hunden mit subcutanen Jodothyrininjektionen bewirkt nur eine vorübergehende Tachycardie, ohne erhebliche Gewichtsabnahme oder sonstige Erscheinungen einer „Schilddrüsenvergiftung". Intravenöse Injektion von jodiertem Blutalbumin bewirkt ganz analog wie das Jodothyrin bei Katzen eine vom Vagus unabhängige Drucksenkung. *Jodiertes Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Histidin* und *Tryptophan* zeigte keine Wrkg. auf den Zirkulationsapparat der Katze. Das Jodothyrin ist gegenüber der Einw. sd. rauchender HCl sowie h. NaOH resistent, kann sonach nicht als jodiertes Polypeptid aufgefaßt werden. Ein durch Säurewrkg. auf jodiertes Blutalbumin dargestelltes *Melanoidin* zeigte beim Blutdruckvers. das typische physiologische Verhalten des Jodothyrins. Ebenso nahm auch aus Blutalbumin dargestelltes Melanoidin durch nachträgliche Jodierung dem Zirkulationsapparat gegenüber den gleichen physiologischen Charakter an. Vermutlich ist das Jodothyrin ein durch Säurewrkg. aus dem Jodeiweiß der Schilddrüse entstandenes melanoidinartiges Abbauprod. Sein Verhalten dem Zirkulationsapparat gegenüber läßt nichts für die Schilddrüse durchaus Spezifisches erkennen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **124**. 113—56. 11/8. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

H. v. Tappeiner, *Untersuchungen über den Angriffsort der photodynamischen Stoffe bei Paramäcien. Nach Versuchen von* **F. Osthelder** *und* **E. Erhardt**. Die wichtigsten Ergebnisse der Unters. sind die folgenden. Paramäcien, welche mit Eosin versetzt einige Zeit im Dunkeln gehalten werden, zeigen sich nicht stärker sensibilisiert als die sofort belichteten. Ebenso zeigen sie sich kaum merklich sensibilisiert nach Entfernung der Eosinlsg. durch Filtration. Die einfachste Erklärung hierfür ist die Annahme, daß der Angriffspunkt des Eosins bei der Sensibilisierung im wesentlichen ein ganz peripherer ist. Dichloranthracendisulfosäure und Methylenblau werden hingegen in wirksamer Form im Dunkeln von der Zelle aufgenommen, der primäre Angriffspunkt ist daher wenigstens zum Teil intracellulär. Vieles spricht dafür (cf. Original), daß auch bei diesen Stoffen daneben noch eine periphere Wrkg. vorhanden ist. Über das Wesen der peripheren Wrkg. läßt sich nichts bestimmtes aussagen, vermutlich besteht es in einer photochemischen Veränderung der Zellplasmahaut derart, daß diese für fluorescierende Stoffe durchlässiger wird. (Biochem. Ztschr. **12**. 290—305. 8/8. [10/6.] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Ciusa und **R. Luzzatto**, *Über das Verhalten von Hydroxylamin im tierischen Organismus.* Bei Tierverss. erwies sich Hydroxylamin als ein vier- bis fünfmal stärkeres Gift als salpetrige S. So vertrugen z. B. Kaninchen von 1500—2000 g nicht Dosen über 0,11 g Hydroxylaminchlorhydrat, während sie bis zu 0,6 g $NaNO_2$ ohne Störung aufnahmen. Bei Dosen über 6—7 g Hydroxylaminchlorhydrat fand sich im Harn der damit vergifteten Tiere Albumin und sehr oft Hämoglobin; Hydroxylamin selbst ließ sich darin nie nachweisen; das V. von salpetriger Säure hängt von den Versuchsbedingungen u. von der Individualität des Tieres ab. Beim Einführen, auch kleiner Gaben, von Nitriten ließen sich diese stets im Harn nachweisen. Im Blute wird Hydroxylamin in vitro außer zu salpetriger S., wie bisher angenommen, noch zu Stickoxyd oxydiert, höchst wahrscheinlich unter intermediärer B. von Dioxyammoniak, nach dem Schema:

$$NH_2OH \longrightarrow NH(OH)_2 \longrightarrow N(OH)_3, \text{ bezw. } NH_2OH \longrightarrow NHO \longrightarrow HNO_2$$

Das Blut zeigte, spektroskopisch untersucht, *Methämoglobin* mit dem reduzierbaren Spektrum, dessen B. auf HNO_2 zurückzuführen ist, und zugleich *Stickoxydhämoglobin* infolge des entstandenen NO. Daraus erklärt sich auch, wenigstens zum Teil, die größere Giftigkeit des Hydroxylamins gegenüber der salpetrigen S.,

Digitized by Google

die nur Methämoglobin, aber nicht das so sehr beständige Stickoxydhämoglobin ergibt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 834—40. 21/6. Allgem. chem. Univ.-Inst. Bologna u. Pharmak. Univ.-Inst. Camerino.) ROTH-Cöthen.

H. D. Dakin, *Vergleichende Untersuchungen über die Oxydationsmöglichkeiten der phenylierten Fettsäurederivate im tierischen Organismus und durch Wasserstoffsuperoxyd.* Nach subcutaner Injektion (0,3—0,5 g pro kg Körpergewicht) von *β-phenylpropionsaurem Natrium* konnte Vf. im Harn *β-Phenyl-β-oxypropionsäure*, ($C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2COOH$), und *Acetophenon* neben *Hippursäure* und *Benzoesäure* nachweisen. Die β-Phenyl-β-oxypropionsäure war linksdrehend und wurde durch die Umwandlung in Zimtsäure, Hydroxamtsäure, ferner durch die Oxydation zu Acetophenon durch H_2O_2 u. zu Benzaldehyd mit $KMnO_4$ identifiziert. Das Acetophenon wurde durch seine Umwandlung in das p-Nitrophenylhydrazon festgestellt. Nach Injektionen von β-phenyl-β-oxypropionsaurem Na konnten als Ausscheidungsprodukte Acetophenon, Benzoesäure u. wenig unveränderte, linksdrehende β-Phenyl-β-oxypropionsäure nachgewiesen werden. Die Oxydation im Tierkörper verläuft daher teilweise im Sinne des nachstehenden Schemas:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (β-Phenylpropionsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2COOH$ l-β-Phenyl-β-oxypropionsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Benzoylessigsäure) $\longrightarrow$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Acetophenon) $\longrightarrow$ C_6H_5COOH (Benzoesäure).

In Übereinstimmung mit dieser Zusammenstellung stehen die Beobachtungen, daß jedes dieser Zwischenprodd. im tierischen Organismus zu Benzoesäure oxydiert werden kann. Benzoylessigsäure konnte zwar nicht scharf nachgewiesen werden, jedoch muß aus der Anwesenheit von Acetophenon auf diesen Körper geschlossen werden. Aus diesen Beobachtungen geht deutlich hervor, daß die Oxydation des β-Kohlenstoffatoms im tierischen Organismus am benachbarten Wasserstoffatom vor sich geht. Des weiteren geht aus diesen Beobachtungen hervor, daß zwischen der Oxydation der Phenylpropionsäure im tierischen Organismus und der Oxydation der Buttersäure eine große Analogie besteht. In beiden Fällen entsteht eine linksdrehende β-Oxysäure, die in eine β-Ketonsäure übergeht, aus der dann durch CO_2-Abspaltung das zugehörige Keton entsteht. Vf. oxydierte dann, um ähnliche Bedingungen wie im Organismus zu haben, die Ammoniumsalze der β-Phenylpropionsäure u. β-Phenyl-β-oxypropionsäure mit H_2O_2. Die Salze wurden mit 3%ig. H_2O_2-Lsg. am Rückflußkühler 3 Stdn. gekocht und die Reaktionsprodd. durch Destillation getrennt. In beiden Fällen trat als Endprod. Acetophenon auf, das bei weiterer Oxydation in Benzoesäure überging. Auch über das Schicksal des Phenylpropionylglykokolls im Tierkörper macht Vf. interessante Mitteilungen, die eine Aufklärung darüber bringen sollten, ob das Glykokoll im Tierkörper eine schützende Wrkg. ausübt. Die Synthese geschah durch Einw. von Phenylpropionylchlorid auf Glykokoll bei niederer Temperatur bei Ggw. von überschüssiger NaOH. Zu 10,8 g gepulvertem Glykokoll in 60 ccm 20%ig. NaOH-Lsg., die in einer Kältemischung standen, werden 24 g Phenylpropionylchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln zugesetzt, wobei die Temperatur unter 0° bleiben muß.

Nach dem Verschwinden der Öltropfen werden 7 ccm H_2SO_4 + 7 ccm W. unter Umschütteln und Kühlung zugefügt und der ausgeschiedene Nd. abfiltriert und ausgewaschen. Durch alkoholfreien Ä. wird überschüssige Phenylpropionsäure entfernt und das Produkt aus W., dem eine Spur A. zugesetzt ist, umkrystallisiert. Lange, dicke Nadeln, F. 114—115°. Der Beweis der Schutzwrkg. konnte nicht erbracht werden, da nach Gaben per os und subcutan sich die gewöhnlichen Abbauprodd. der Phenylpropionsäure auffinden ließen. Es gelang nicht, unver-

Digitized by Google

änderte Phenylpropionsäure aufzufinden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 419—35. Juni. [13/4.] New-York. Lab. von C. A. Herter.)
Brahm.

Josef Pringsheim, *Chemische Untersuchungen über das Wesen der Alkoholtolerans.* Die Ergebnisse der ausführlichen Arbeit (Einzelheiten cf. Original) sind die folgenden. Gewöhnte und nicht gewöhnte Tiere scheiden die gleiche Menge A. durch die Nieren, die Lunge, die Haut aus. Der Kot ist bei beiden alkoholfrei. Gewöhnte und nicht gewöhnte Tiere scheiden gleich viel an Glykuronsäure gebundenen A. im Harn aus. Die an H_2SO_4 gebundene Alkoholmenge im Harn scheint mit der Gewöhnung eine Steigerung zu erfahren. Jedoch ist die Menge des auf diese Weise entfernten A. sehr gering. An A. gewöhnte Tiere verbrennen den A. schneller als nicht gewöhnte — in etwa $^2/_3$ der Zeit, die die nicht gewöhnten Tiere brauchen. Der Alkoholprozentgehalt des Körpers bei der akuten Alkoholvergiftung erreicht bei dem nicht gewöhnten Tieren höhere Werte als bei den gewöhnten — er beträgt ca. 66% mehr. Die Verbrennung des A. findet bei den nicht gewöhnten Tieren wahrscheinlich im wesentlichen in der Leber statt; bei den an A. gewöhnten ebenfalls am stärksten in der Leber, fast ebenso stark im Herzmuskel, weniger intensiv im Gehirn. — Die Gewöhnung an A. beruht wenigstens zu einem erheblichen Teil auf einer schnelleren Oxydation des Gifts durch den Organismus. (Biochem. Ztschr. **12**. 143—92. 22/7. [19/6.] Breslau. Lab. von Prof. Georg Rosenfeld.)
Rona.

Otto Rammstedt, *Über das Verhalten des Chinins im Organismus.* Bezugnehmend auf die Arbeit von P. Grosser über das im Titel erwähnte Thema (Biochem. Ztschr. **8**. 98; C. **1908**. I. 1308) bemerkt Vf., daß das Verf. von Schmitz zur Best. des Chinins keineswegs einfach und zuverlässig ist. Vielleicht würde sich die Kaliumwismutjodidmethode von Thoms zur Best. des Chinins im Harn und Organen eignen. (Pharmaz. Ztg. **53**. 674—75. 26/8.)
Rona.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Marchoux, *Kultur des Geflügelpest-Virus in vitro.* Es gelingt dem Vf., die unsichtbaren Bakterien der Geflügelpest in defibriniertem Hühnerblut, dem Peptongelatine zugesetzt war, zu kultivieren. Diese Kulturen waren nach 10fachem Überimpfen noch sehr wirksam, können also nicht bloß verd. Viruslagg. sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 357—59. [10/8.*].)
Guggenheim.

G. Paris und **T. Marsiglia**, *Die Reduktion der Nitrate bei der alkoholischen Gärung.* Nach den Unterss. der Vff. wird während der alkoh. Gärung Salpetersäure reduziert. Diese Reduktion ist in einigen Fällen sehr intensiv, in anderen dagegen schwach. Das, bezw. die Reduktionsprodd. sind Stickstoffsauerstoffverbb. Nach beendeter Gärung können die in den Mosten vorhandenen natürlichen Nitrate völlig reduziert sein; in einigen Fällen ist das Reduktionsvermögen des Fermentes so groß, daß auch verhältnismäßig bedeutendere Mengen zugesetzter Nitrate reduziert werden, während sie in anderen Fällen wieder zum größten Teil unverändert bleiben. Jedenfalls kann man bei den so verschiedenartigen Verhältnissen der Pflanzen hinsichtlich ihres Nitratgehaltes, bei der so verschiedenen Intensität der Reduktion von Nitraten bei der alkoh. Gärung, aus der Ggw. von Nitraten im Wein durchaus nicht sicher auf eine stattgehabte Wässerung schließen. (Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 223—32. Avellino. Agrikulturchem. Lab. d. Önolog. Schule.)
Roth-Cöthen.

Digitized by Google

K. B. Lehmann und **Sano**, *Über das Vorkommen von Oxydationsfermenten bei Bakterien und höheren Pflanzen. Tyrosinasen* sind im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet; besonders auffallend ist der hohe Tyrosinasegehalt der Kleie gegenüber dem Mehle, in dem dies Enzym fehlt. In neuen Kartoffeln (Juli) konnten Vff. die inneren Schichten nicht ärmer an Tyrosinase finden, als die äußeren. — Chlf. zerstört die Tyrosinasewrkg. nicht, dagegen stark Cyankalium, absolut die Kochhitze. Auszüge aus Kartoffeln, die tyrosinasehaltig waren, geben stets auch Guajacbläuung und Aloerötung. Es gibt eine Reihe von Mikroben (Bact. phosphorescens, Bact. putidum und Actinomyces chromogenes), welche aus Tyrosin einen braunschwarzen Farbstoff bilden; Actinomyces chromogenes ruft auch auf eiweiß- und tyrosinfreien Nährböden ein Pigment hervor, er vermag also einen dem Tyrosin nahestehenden Körper selbst zu erzeugen und dann zu oxydieren. Bis zu einem ziemlich hohen Gehalt an Tyrosin steigt die Färbung mit dem Tyrosingehalt. — Es gibt Rassen von Actinomyces chromogenes, welche keine Tyrosinase u. kein Tyrosin erzeugen. Zuckerzusatz ist ohne Einfluß auf die B. von Tyrosin oder Tyrosinase. Die drei obengenannten Mikroorganismen verhalten sich so, als ob sie Tyrosinase produzierten. Es ließ sich aber keine Tyrosinase durch Lösungsmittel von Actinomyces chromogenes abtrennen, im Gegenteil schien es, als ob die Oxydation des Tyrosins in der lebenden Zelle stattfände, und erst das Oxydationsprod. nach außen diffundierte. Gewisse Mengen eines aloerötenden, aber nur zweifelhafte Spuren eines guajacbläuenden Körpers (Oxydase) sind durch Glycerin und W. den Actinomyceskulturen zu entziehen. Filtrate durch Tonzellen sind wirkungslos. Mit A. ist es nur sehr unvollkommen gelungen, diese Fermente niederzuschlagen und sie in W. wieder zu lösen.

Aus Kartoffeln und Weizenkleie wurde ein durch Papier filtrierbares Fermentgemisch extrahiert, das Aloeharz rötet, Guajac bläut und Tyrosin bräunt. Das Filtrat davon durch Tonzellen gab neben Diastaserk. noch Guajacrk., aber keine Tyrosinrk. (Arch. f. Hyg. **67**. 99—113. Würzburg. Hygien. Institut der Univ.)

PROSKAUER.

August Jorns, *Über Bakterienkatalase.* Die *quantitative Best. des Katalasegehaltes* geschah in der Weise, daß eine abgemessene Menge der auf ihren Katalasegehalt zu untersuchenden Fl. (Bouillonkultur etc.), z. B. 1 ccm mit W. verd. wurde (meist auf 90 ccm), nachdem vorher ermittelt war, wieviel ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$-Lsg. von dem in der Fl. vorhandenen Eiweiß reduziert werden. Dann wurden abgemessene Mengen H_2O_2 (meist 10 ccm einer ca. 1%ig. Lsg.) zugesetzt. Die Fll. wurden in einer 200 ccm-Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel zusammengebracht. Der Augenblick, in dem der Zusatz der H_2O_2-Lsg. geschah, galt als Anfang der Rk. Nach der gewünschten Zeit wurde das unzers. gebliebene H_2O_2 in schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$-Lsg. zurücktitriert. Die $KMnO_4$-Methode der quantitativen H_2O_2-Best. in Fll., die geringe Mengen von Bakterienbouillonkulturen u. deren Filtraten, d. h. von organischer Substanz enhalten, hat vor der jodometrischen Methode den Vorzug größerer Genauigkeit und schnellerer Ausführung; die gasanalytische Methode arbeitet ebenfalls genau, ist aber zeitraubend.

Die Unterss. mit Prodigiosuskulturen zeigten, daß die Bakterienzellen eher zugrunde gehen, als die Fähigkeit der Kultur, H_2O_2 zu zersetzen, und daß auch das keimfreie Filtrat H_2O_2 spaltend wirkt. Durch Verweilen bei 55° wird die H_2O_2 zersetzende Substanz in ihrer Wirksamkeit geschwächt; diese Schwächung nimmt mit der Dauer der Temperatureinw. u. mit der Temperaturhöhe zu, bei 70° findet in 30 Min. völlige Zerstörung der Wrkg. statt. Alle Verss. liefern den Beweis, daß die Eigenschaft der H_2O_2-Zers. unter Entw. von freiem O durch Bouillonkulturen auf der Wirksamkeit eines spezifischen, von den Bakterien gebildeten Fermentes beruht. Die Bakterienkatalase tritt als Ekto- u. Endokatalase auf; so z. B. enthält

Digitized by Google

das Bakt. pyocyaneus und levans beide Fermente; sie verhalten sich ähnlich wie der Prodigiosus, bei Bact. pseudotuberculosis rodentium, capsulatum u. Bac. tenuis war nur noch Ektokatalase nachzuweisen. Die Katalasebildung ist eine fast allgemein verbreitete Fähigkeit der Bakterien, die allerdings quantitativ bei den einzelnen Arten sehr ungleich ist. (Arch. f. Hyg. 67. 134—62. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Martin Jacoby und **Albert Schütze**, *Über den Wirkungsmechanismus von Arsenpräparaten auf Trypanosomen im tierischen Organismus.* Bei dem Studium des Wirkungsmechanismus von Atoxyl auf Trypanosomen ist es Vff. niemals gelungen, Leukocyten zur Aufnahme von Naganatrypanosomen zu veranlassen. Ebensowenig konnten sie ein Eindringen der Trypanosomen in die roten Blutzellen beobachten. Um die Frage zu entscheiden, ob nicht die Ggw. von Körperbestandteilen oder die primäre Einw. von Stoffen, die den Zellen entstammen, die Trypanosomen schädigt und sie dem Arsen gegenüber weniger widerstandsfähig macht, prüften Vff., wie sich Trypanosomen in Giftlsgg. verhalten, wenn sie bei möglichster Abwesenheit vom Körpermaterial mit dem Arsen in Kontakt gebracht werden. Vff. konnten zeigen, daß eine direkte Vernichtung der Trypanosomen durch Arsenmengen, die therapeutisch in Frage kommen, möglich ist. Trotzdem spricht vieles dafür, daß der Organismus selbst sich bei der Vernichtung der Trypanosomen nicht passiv verhält. (Biochem. Ztschr. 12. 193—202. 22/7. [8/7.] Berlin. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Selter, *Weitere Untersuchungen über Autandesinfektion.* Die Verss. zeigen einmal, daß das Autanverf. dem LINGNERschen Verf. in seiner Desinfektionskraft gleich kommt, und weiter, daß bei beiden Verff. mit den angewandten Mengen — (bei 36 cbm Rauminhalt, Packung B. Autan für 40 cbm Raum, 25° w. W.; mit dem LINGNERschen App. 0,8 l Formalin, 2 l W., ½ l Brennspiritus. 6 Stdn. Desinfektionsdauer) — eine ziemlich beträchtliche Tiefenwrkg. zu konstatieren war. Das Autanverf. in seiner jetzigen Packung mit Trennung des Paraforms und der Superoxyde erfüllt alle Forderungen, die man an ein Wohnungsdesinfektionsmittel stellen darf. (Hygien. Rdsch. 18. 689—95. 15/6. Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Christian, *Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.* Die Bemerkungen wenden sich gegen die im vorstehenden Referat von SELTER geübte Kritik einer Arbeit des Vfs. (Hygien. Rdsch. 17. Nr. 19) und betreffen Fragen bakteriologischer Natur. Vf. bestreitet unter anderem die Richtigkeit der Schlußfolgerung SELTERS, daß das Formaldehyd eine Tiefenwirkung ausübe. (Hygien. Rdsch. 18. 695—96. 15/6. Berlin.) PROSKAUER.

E. Seligmann, *Über zwei neue Formaldehydseifenpräparate. Morbicid* stellt eine braune, klebrige Fl. von starkem Geruch nach Seife und deutlichem Geruch nach Formaldehyd vor; es ist eine Kaliharzseifenlsg. mit 11,92% Formaldehydgehalt. Die Prüfung des Morbicids ergab, daß dasselbe, wie alle Formaldehydpräparate, bei Zimmertemperatur eine relativ geringe Tötungskraft gegenüber Staphylokokken u. eine relativ hohe Desinfektionskraft gegenüber Milzbrandsporen besitzt. Bei mäßig erhöhten Temperaturen (40°) steigt der Desinfektionswert beträchtlich, eine Eigentümlichkeit, die gleichfalls allen Formaldehydpräparaten zukommt. Neben beträchtlichen desinfizierenden Wrkgg. besitzt das Morbicid starke entwicklungshemmende Kraft. — *Morbicid G* enthält neben Harzseife noch Ölseife u. ist für gynäkologische

Digitized by Google

Zwecke bestimmt; sein Formaldehydgehalt wurde zu 12,87% bestimmt. Die Unterschiede im Desinfektionswerte beider Präparate waren im allgemeinen gering. Für praktische Zwecke kann man beide Morbicide als fast gleichwertig bezeichnen; sie übertreffen die doppelprozentigen Lysoformlsgg. an Abtötungskraft. (Desinfektion 1. 12—18. Juli. Berlin. Städt. Unters.-Amt f. hygien. u. gewerbl. Zwecke.) PROSK.

Hans Schneider, *Diphenyloxalester. Carbolsäure in haltbarer Tablettenform und mit erheblich erhöhter Desinfektionswirkung.* Es liegen bereits Verss. vor, die Carbolsäure für Desinfektionszwecke in eine feste, haltbare Form zu bringen. Zu diesen Präparaten gehört unter anderen das *Phenolphenolkali*, $C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$, von GENTSCH, das in Tablettenform von der Lysolfabrik SCHÜLKE & MAYR hergestellt war. Durch den Ersatz des H der OH-Gruppe durch K in einem Teile der Carbolsäure wird aber die desinfektorische Wrkg. des Mittels gegenüber der reinen Carbolsäure abgeschwächt, wie Vf. durch Verss. darlegt. Die von derselben Fabrik neuerdings in den Handel gebrachten *„Carbolsäuretabletten (Diphenyloxalester)“* erfüllen nach Vf. die Forderung, die Carbolsäure in eine haltbare, feste Form zu bringen und zugleich die Wrkg. derselben zu steigern. Das neue Präparat ist der neutrale Oxalester der Carbolsäure; es sind 2 Mol. Carbolsäure durch 1 Mol. $C_2H_2O_4$ zu einer labilen chemischen Verb., F. 122—124°, vereinigt; die Verb. ist nicht hygroskopisch und ätzt im Vergleich zur festen oder der verflüssigten 90%igen Carbolsäure sehr wenig. Beim Auflösen in W. zerfällt der Diphenyloxalester in seine Komponenten, und die Lsgg. besitzen gegenüber den üblichen Lsgg. der reinen Carbolsäure eine auf das 4—5-fache gesteigerte Desinfektionswrkg. Diese Steigerung der Desinfektionskraft kommt nach den Unterss. des Vfs. durch das Zusammenwirken der Carbolsäure und Oxalsäure zustande; von letzterer sind im Ester 32% enthalten. Die Desinfektionslsgg. des Diphenyloxalesters bestehen demnach zu 68% aus Carbolsäure und zu 32% aus Oxalsäure. Die Lsgg. besitzen auch die Fähigkeit, Sporen von Krankheitserregern zu töten. Das neue Präparat kommt in Tabletten à 1 g, die zu 15 Stück in Glasröhrchen verpackt sind (Preis 60 Pf. für das Röhrchen), in den Handel; es ist leicht blaßviolett gefärbt, um Verwechselungen zu verhüten. Die in hartem W. beim Lösen auftretende Trübung von Calciumoxalat setzt sich beim Stehen der Lsg. schnell ab. Auch dem Lysol ist das neue Prod. an Desinfektionskraft um mehr als das Doppelte überlegen. Bei Verwendung von Bouillonkulturen- oder Serum-enthaltender Aufschwemmung wird der Effekt des Diphenyloxalesters herabgesetzt. — Milzbrandsporen wurden durch die 4%ige Lsg. des Mittels schon innerhalb 2—3 Stdn. vernichtet (durch die gleichprozentige Carbolsäure war nach 4 Tagen noch keine Abtötung erfolgt.)

Die Lsgg. des Diphenyloxalesters müssen bei Verwendung zur Desinfektion metallischer Gegenstände vorher durch Soda neutralisiert werden. — Für die meisten Desinfektionszwecke wird eine ½%ige Lsg. des Esters ausreichen. — Über die Giftigkeit des Präparates hat Vf. keine Verss. angestellt. (Hygien. Zentralbl. 4. 201 bis 209. August. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Fritz Croner und **H. Schindler**, *Carbolsäuretabletten (Diphenyloxalsäureester), ein neues Desinfektionsmittel.* Vff. bestätigen die im vorsteh. Ref. von SCHNEIDER gemachten Angaben über das chemische Verhalten des Präparates, das wahrscheinlich mit dem von STAUB und WATSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1740) beschriebenen o-Oxalsäurephenylester identisch ist. — Die bakteriologische Prüfung wurde sowohl mit Bouillonkulturen, als auch mit Fäden, die mit Bouillonkulturen von Staphylokokken und Typhusbacillen getränkt waren, ausgeführt; als Sporenmaterial wurde Milzbrand und der Kartoffelbacillus verwendet. Typhusbacillen wurden durch die ¾%ig. Lsg. der Tabletten in 3 Min., durch die ½%ig. in 6 Min. getötet, während

Digitized by Google

die $^1/_4$%ig. auch nach 1 Stde. nicht wirkte. Auf die widerstandsfähigeren Staphylokokken wirkte eine $^1/_2$%ig. Lsg. auch in 60 Min. nicht ein, eine $^3/_4$%ig. vermochte in dieser Zeit Abtötung zu erzielen; $1^1/_4$%ig. Lsgg. wirkten in 6, $1^1/_2$%ig. in 4 Min. vernichtend. Eine $^3/_4$%ig. Tablettenlsg. entspricht in ihrer baktericiden Wrkg. auf Staphylokokken und Typhusbacillen ca. einer 1%ig. Carbolsäurelsg. — Auch bei Verwendung von Bakterien, die an Seidenfäden angetrocknet waren, zeigte sich die Überlegenheit der Carbolsäuretabletten gegenüber der reinen Carbolsäure. Milzbrandsporen wurden von der 5%ig. Tablettenlsg. in 90 Min., Kartoffelbacillensporen in 2 Stdn. vernichtet.

Die Oxalsäure allein ist ebensowenig wie das Phenol imstande, in demselben Grade desinfizierend zu wirken, wie die entsprechenden Tablettenlsgg. Man muß daher annehmen, daß durch einen nicht näher erklärten Vorgang, analog den LAPLACEschen Beobachtungen über die Carbolschwefelsäuren, die Desinfektionskraft des Phenols durch Zusatz von Oxalsäure gesteigert wird.

Entgegen den Angaben SCHNEIDERS besitzt aber das Mittel nicht eine 4—6-fach stärkere Wrkg. als Phenol, sondern höchstens eine doppelt so hohe. Zur Händedesinfektion müssen mindestens $1^1/_4$—$1^1/_2$%ig. Lsgg. zur Anwendung kommen. — Der Diphenyloxalester besitzt mancherlei Vorzüge vor der reinen Carbolsäure, ist aber auch noch nicht ganz frei von Nachteilen. (Desinfektion **1**. 47—58. August. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.) PROSKAUER.

Benno Wagner, *Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Eselinmilch.* Am ersten Tage nach dem Abfohlen betrug der Fettgehalt der Eselinmilch 8,116%; er sank schnell, betrug am 5. Tage 2,587% und am 35. Tage nur noch 1,550%. Der Gehalt an Eiweißstoffen und Milchzucker wies keine großen Schwankungen auf; er bewegte sich während desselben Zeitraums für erstere zwischen 2,308—2,655%, für letzteren zwischen 6,616—7,600% (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **12**. 658; C. **1907**. I. 420). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 174—75. 1/8. Bad Salzbrunn.) RÜHLE.

H. Wagner und **J. Clement**, *Zur Kenntnis des Baumwollsamens und des daraus gewonnenen Öls.* Der Gehalt von Baumwollsaat, im Durchschnitt von 8 Proben verschiedener Herkunft, an W. betrug 11,11%, N-Substanz 19,69%, Fett (Petrolätherextrakt) 20,86%, N-freie Extraktstoffe 23,43%, Rohfaser 21,10%, Asche 3,80%. Die aus 6 dieser Proben gewonnenen Öle wurden nach KRÜMMEL (Chem.-Ztg. **28**. 123; C. **1904**. I. 843) und einem anderen Verf. (Chem.-Ztg. **26**. 237) gereinigt und die Konstanten der Rohöle und der gereinigten Öle bestimmt. Die hierfür gefundenen Werte liegen nicht alle innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen; insbesondere liegen die Refraktometerzahlen der selbst gereinigten Öle, namentlich bei 25°, fast durchweg niedriger als bisher beobachtet wurde, vermutlich, weil die Bestst. an vollkommen frischen Ölen ausgeführt wurden.

Die HALPHENsche Rk. schlagen Vff. vor, in Druckfläschchen vorzunehmen; ihre Einrichtung wird durch eine Abbildung erläutert; sie lassen sich zu je 10 mittels eines Gestells in ein Wasserbad einsetzen. Vergleichende Verss. ergaben, daß die Ausführung der Rk. in Druckfläschchen der nach der amtlichen Vorschrift überlegen ist; die Färbungen erfolgen ebenso scharf und sicher bei einfacherer Handhabung. Bei niedrigprozentigen Gemischen (unter 5% Baumwollsaatöl) trat in den Druckfläschchen die Färbung erst beim Stehen im Lichte ein. Die Verss. der Vff. ergaben weiter, daß der Zusatz von CS_2 und Amylalkohol zu 5 g Fett ohne Beeinträchtigung der Farbstärke auf je 3 ccm ermäßigt werden kann, u. daß beim Arbeiten nach der amtlichen Vorschrift ein nochmaliger Zusatz der Reagenzien überflüssig ist. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. liegt bei einem Gehalte von

Digitized by Google

mindestens 1% Baumwollsaatöl (Siededauer 30 Min., deutliche Rotfärbung). Der Ausfall der Rk. in alten Ölen ist weniger von der Dauer als von der Art der Aufbewahrung — ob offen oder verschlossen, im Hellen oder Dunkeln aufbewahrt — abhängig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 145—60. 1/8. Duisburg-Ruhrort. Staatl.-chem. Unters.-Anst.) RÜHLE.

F. Hart, *Der Tran von Delphinus Phocaena.* Der vom Vf. analysierte Tran eines Schweinsfisches (D. Phocaena) ist hellgelb u. riecht fischig; $D.^{15}$ 0,9302; läßt man einige Tropfen konz. H_2SO_4 zu seiner Lsg. in Chlf. fließen, so tritt eine schwache violettblaue Färbung auf, die rasch in eine dunkelrote übergeht. Rk. nach KREMEL: Läßt man einige Tropfen von rauch. HCl zu einer Probe des Trans fließen, so tritt schwache Rosafärbung ein, die bald in unreines Orangegelb umschlägt. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 nach MAUMENÉ steigt die Temp. von 25 auf 86°. An freien Fettsäuren, auf Ölsäure umgerechnet, enthält die frische Tranprobe 1,39%. HÜBLsche Jodzahl 109,3; KÖTTSTORFERsche Verseifungszahl 222,2; der Gehalt an unl. Fettsäuren, die HEHNERsche Zahl 91,04; 1 g dieser unl. Fettsäuren verlangt zur Neutralisation 7,25 ccm $^1/_2$-n. KOH. Die unl. Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temp. halbflüssig, in einem fl. Anteil erkennt man deutlich feste Ausscheidungen (vgl. auch KÖNIG, Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. 1, S. 146). (Chem.-Ztg. 32. 819. 26/8.) BUSCH.

J. Vosseler, *Über Surrogate, Verunreinigungen und Verfälschungen des Bienenwachses.* Es kommt hierzu für deutsch-ostafrikanisches Bienenwachs in Frage ein als Hummelwachs bezeichnetes Prod. unbekannter Herkunft, ferner das Wachs kleiner stachelloser Bienen (Melipona- und Trigonawachs), das Wachs der Wachsläuse, ferner chinesisches oder Insektenwachs und Myrtenwachs; japanisches Wachs wird kaum benutzt werden. Verfälschungen finden ferner statt hauptsächlich durch Rindertalg, kaum durch Ceresin, Paraffin und Stearin; Harze kommen für diesen Zweck weniger in Betracht. An Verunreinigungen des Rohwachses finden sich Fremdkörper, wie Rinde, Sand, Mehl, Kalk; sie scheiden sich bei vorsichtigem Schmelzen des Wachses als Bodensatz ab. Natürliche Beimengungen sind bräunliche, während der Larvenzeit der Biene entstandene Häutchen, die beim Ausschmelzen in den Bodensatz gehen. (Der Pflanzer 4. 113—18. 13/6.) RÜHLE.

Eduard Lübeck, *Alkoholfreie Getränke.* Vf. stellt folgende Thesen in bezug auf *Brauselimonaden* (*Brausen*) auf, begründet sie und empfiehlt deren Aufnahme in das Nahrungsmittelbuch: 1. Die Brausen stehen als Warengattung für sich da. 2. Sie täuschen keine Naturlimonaden vor. 3. Der Zusatz von unschädlichen *Schaummitteln* stellt eine Verbesserung der Brausen vor. 4. Der Zusatz von Schaummitteln hat mit einer „Ersparnis" an CO_2 nichts zu tun. 5. Das Schaummittel täuscht nicht den Gehalt an Fruchtsirupen vor. 6. Auch der Pflanzenstoff *Saponin* ist als Schaummittel gesundheitlich wie ästhetisch zulässig. (Pharmaz. Ztg. 53. 637. 12/8. Magdeburg.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

Victor Pöschl, *Über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte.* Wenn vom Krystallsystem, der D. u. Härte bei zwei Mineralien eins übereinstimmt, so herrscht bezüglich der beiden anderen keine Proportionalität. Jede der drei Eigenschaften muß also, wenn überhaupt, von mehr

Digitized by Google

als einer anderen abhängig sein. Es stellt sich heraus, daß, wenn ein Mineral im Vergleich zur heteromorphen Modifikation größere D. und höhere Symmetrie hat, die Härte nie niedriger, sondern größer oder gleich ist. Wenn ferner von einem polymorphen Stoff die Modifikation niederer Symmetrie höhere D. hat, so hat die Modifikation mit höherer D. nie geringere Härte (die Ausnahme Disthen : Andalusit-Sillimanit bedarf in Zukunft einer Erläuterung). Bei Mineralien verschiedener chemischer Zus. ist zunächst zu prüfen, ob die chemische Zus. selbst bereits für andere Eigenschaften bedingend ist. Aus einer Tabelle binärer Verbb. (Sulfide) folgt, daß die D. des Minerals ausnahmslos zwischen den DD. seiner Elemente liegt. Im allgemeinen weicht die D. des Minerals gewöhnlich nur wenig von der aus den Elementen berechneten, und zwar meist im positiven Sinne ab. Diese Abweichung ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes des Metalles. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 102—7. 8/7. Graz.) ETZOLD.

E. Tacconi, *Taramellit, ein neues Eisenbariumsilicat.* Beim Studium des Kalkgesteins von Candoglia-Ornavasso in Val Toce fand Vf. ein bisher unbekanntes Mineral, das er zu Ehren von Prof. TARAMELLI *Taramellit* nennt. Das rotbraune Mineral, $D.^{17}$ etwa 3,923, Härte etwa $5^1/_2$, schmilzt leicht zu einer schwarzroten, glasigen Kugel; Krystallform trimetrisch oder monoklin: es wird von SS. nicht angegriffen; nur bei längerem Digerieren mit kons. HCl zers. es sich zu geringem Teile. Die vorläufige Analyse ergab folgende Prozentzahlen: SiO_2 36,56, Fe_2O_3 21,54, FeO 4,47 und BaO 37,32, woraus sich die Bruttoformel $Ba_4Fe^{II}Fe^{III}_6Si_{10}O_{31}$ ergibt, die sich in die Formel $Ba_4Fe^{II}(Fe^{III}O)Fe_5(SiO_3)_{10}$ zerlegen läßt. Danach würde der Taramellit als das basische Salz eines Polymeren der Metakieselsäure erscheinen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 810—14. 21/6. Pavia. Mineralog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Hart, *Natürliches Eisenhydroxydul.* In den miocänen Tonlagern der Unterelbe nahe Cuxhaven finden sich vielfach neben vulkanischen Schlacken in Nestern vorkommende steinartige Knollen von gelblichbrauner Farbe, die unter W. allmählich erweichen und im grubenfeuchten Zustand 4,8% Feuchtigkeit enthalten, die bei 105° verdunstet. Bei längerem Lagern zerfallen die Stücke, im Feuer zerspringen sie unter Knallen, bei stärkerem Erhitzen nimmt das Pulver eine rotbraun-dunkelbraune Farbe von warmem, angenehmem Tone an. $D.^{17,5}$ des Pulvers 3,205; in HCl Unl. 12,55% (Tonsubstanz); in HCl Lösl.: 43,68% FeO, 0,42% Fe_2O_3, 4,50% $CaCO_3$, 8,52% $MgCO_3$, 0,75% SO_3, 27,71% H_2O, mit Ausschluß der Tonsubstanz ll. in verd. warmer HCl. Die 27,71% H_2O entweichen erst bei Rotglut, dürften deshalb chemisch gebunden sein mit FeO als *Ferrohydroxyd* (Eisenhydroxydul). Nach der Berechnung wäre das Material also etwa $FeO + 2H_2O$, Eisenoxyduldihydrat; es enthält hin u. wieder organische Reste, Spuren von Cl u. wasserl. organische Stoffe tierischen Ursprungs. (Chem.-Ztg. **32**. 746. 5/8.) BLOCH.

Der krystallinische Kalk *im Fichtelgebirge.* Beschreibung der in Phyllite eingebetteten zwei Gänge des weißen, krystallinischen Kalkes des Fichtelgebirggranitstockes in geologischer Beziehung, der Zus. des sehr reinen Kalkes u. seiner Verwendungsmöglichkeit. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **32**. 758. 8/8.) BLOCH.

A. Johnsen, *Über radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle.* Vf. beschreibt aus Pegmatiten und Graniten Muscovitsonnen, bei denen die Einzelkrystalle nach einer nicht singulären Richtung gestreckt und radial gestellt waren. Im Greisen von Rebordosa bei Porto in Portugal waren die verwachsenen Krystalle dagegen nach

Digitized by Google

der Symmetrieachse also nach einer singulären Richtung gestreckt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 504—6. 15/8. Göttingen.) ETZOLD.

Emilio Tacconi, *Über Taramellit, ein neues Mineral.* Im körnigen Kalkstein von Candoglia findet sich am Kontakt mit dem Gneis begleitet von Calcit, Magnetit, Chalkopyrit, Pyrit, diopsid-fassaitartigem Pyroxen, Aktinolith, Celsian und einem orangegelben, granatartigen Mineral ein neues Mineral in stengeligen und radialfaserigen Aggregaten oder als Adern in Magnetit u. Pyrit. Farbe braunrot, Glanz auf frischem Bruch glasartig, Härte 5,5, D. 3,92, Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch, Doppelbrechung ziemlich stark, positiv, Pleochroismus äußerst stark (c tief dunkel, fast schwarz, b und a hell fleischrot). Das Mineral ist wesentlich ein Ba,Fe-Silicat mit Spuren von Ti, Al, Mn und Mg. Eine vorläufige, mit wenig Material angestellte Analyse ergab 36,56 SiO_2, 21,54 Fe_2O_3, 4,47 FeO, 37,32 BaO, daraus folgt die empirische Formel $Ba_4Fe^{II}Fe_4^{III}Si_{10}O_{31}$. Daß eine neue Spezies vorliegt, ist nach alledem nicht zu bezweifeln. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 506—8. 15/8. Pavia.) ETZOLD.

Stephan Kreutz, *Pargasit von Grenville, Kanada, und von Pargas in Finnland.* Das Studium der optischen Eigenschaften der *Hornblende* von Grenville (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **15**. 392; **23**. 23; C. **1903**. II. 309; **1907**. I. 751) brachte zu der chemischen eine große physikalische Ähnlichkeit mit dem *Pargasit* aus Finnland. Letzterer ergab bei erneuter Unters. D. 3,095 u. Zus. 1. Demnach besteht der Unterschied beider Hornblenden in etwas mehr Fe, dagegen weniger F bei der finnländischen, wovon das letztere wahrscheinlich den deutlichen Unterschied der Brechungsindices bewirkt. Die Hornblenden von Pargas u. Grenville müssen offenbar unter den gleichen geologischen Verhältnissen entstanden sein, was deswegen von Interesse ist, da sowohl SUESS wie SEDERHOLM großes Gewicht auf die Ähnlichkeit der symm. gelegenen finnländischen und kanadischen Schilde legen. Zum Vergleich der optischen Eigenschaften wurde der Nachweis erbracht, daß auch bei den Tremoliten die fluorreichen Glieder kleine Brechungsindices haben. Aus der Schweiz wurde ein außerordentlich reiner *Tremolit* mit der Zus. 2 analysiert.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
1.	48,38	0,05	10,83	0,76	1,56	0,04	20,78	12,24
2.	58,22	—	1,37	0,04	0,61	0,04	23,97	12,95

	K_2O	Na_2O	H_2O	F_2	Summe	ab O = F_2	Summe
1.	1,38	2,69	0,91	1,82	101,44	0,76	100,76
2.	0,04	0,24	2,17	0,17	99,82	0,07	99,75

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 247—52. Univ. Wien.) ETZOLD.

Julius Hampel, *Über die chemische Konstitution des Augits aus der Paschkopole bei Boreslau.* Aus HANUSCHS Analyse (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **27**. 1; C. **1908**. I. 1904) berechnet Vf. die Formel $2NaAlSi_2O_6 \cdot CaAl_2SiO_6 \cdot MgAl_2SiO_6 \cdot 3FeSiO_3 \cdot 18MgSiO_3 \cdot 21CaSiO_3$. Demnach überwiegen die Silicate des Diopsids und Hedenbergits, auch ist der Alkaliengehalt hervorzuheben, welcher das reichliche Auftreten des Silicats $Na(K)AlSi_2O_6$ bedingt. Für reine Substanz wurde D. 3,149 gefunden. — Die *Hornblende* im Basalttuff von LUKOW (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **24**. 271; C. **1906**. I. 76) hatte D. 3,221. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 270—72. Tetschen-Liebwerd.) ETZOLD.

Digitized by Google

Silvia Hillebrand, *Aktinolith als sekundäre Bildung.* Eine Pseudomorphose aus Kragerö (Norwegen) — augenscheinlich nach Diopsid — besteht größtenteils aus Aktinolith, Quarzkörnchen, Blättchen von Klinochlor (?) und Calcit. Der Aktinolith hat D. 3,059 und folgende Zus.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summa
54,42	1,48	1,96	8,18	17,86	12,76	0,59	0,77	2,03	100,05

(TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **27**. 272—73.) ETZOLD.

B. Granigg, *Die stoffliche Zusammensetzung der Schneeberger Lagerstätten.* Vf. stellt die in den Schneeberger Lagerstätten auftretenden Mineralien nach ihrer Entstehung und ihrem chemischen Charakter tabellarisch zusammen, beschreibt dann die wesentlichsten Erze u. Mineralien (Zinkblende, Bleiglanz, Quarz, Breunnerit, Granat, Hornblende, lichter und dunkler Glimmer) ausführlich, erörtert ferner die Gangstrukturen, die Adelszonen der Hangendlagerstätte und schließlich die Natur und Genesis. Mit v. ELTERLEIN, WEINSCHENK und BERGEAT werden die Lagerstätten als epigenetisch, als Gänge aufgefaßt und der pneumatolytisch-hydatogenen Gruppe zugerechnet. Sie stellen das einheitlich gebildete Prod. einer hochthermalen, sehr reaktionsfähigen Lsg. dar, welche — worauf zuerst WEINSCHENK hinwies — als Folge der Intrusion eines Granitlakkolithen empordrangen und auf das Nebengestein kräftig resorbierend und umgestaltend wirkten. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ist beigegeben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 329—34. 4/7. 341—45. 11/7. 359—62. 18/7. 374—78. 25/7. 389—91. 1/8. 398—400. 8/8.) ETZOLD.

Max Priehäußer, *Die Flußspatgänge der Oberpfalz.* Die nördlich u. östlich von Regensburg im Granit aufsetzenden Gänge, welche neben dem wechselvollgefärbten Flußspat Quarz, Schwerspat, silberhaltigen Bleiglanz und Uranglimmer führen, werden der Silber-Bleierzformation zugerechnet u. als Absatzprodd. juveniler h. Quellen aufgefaßt, während GÜMBEL für Lateralsekretion eintrat. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 265—69. 18/7. München. Petrograph. Seminar.) ETZOLD.

Horace V. Winchell, *Die Entstehung der Erzlagerstätten im Lichte moderner Anschauungen.* Durch die Analyse sind in frischen Eruptivgesteinen alle Bestandteile unserer wertvollen Erze nachgewiesen worden, die Entstehung von Erzlagerstätten aber ist ohne einen natürlichen Konzentrationsprozeß nicht denkbar, durch den das vorher 1000- und 100000-mal weiter verteilte Material auf engeren Raum zusammengebracht wird. Einerseits finden wir die Erze nach den Gesetzen der freien Bewegung angehäuft in den Seifen, anderseits in l. Gesteinen als Gänge, Imprägnationen oder unregelmäßige Lagerstätten. In letzterem Falle machen es V. und Verhältnis zum Nebengestein wahrscheinlich, daß sie aus wss. Lsgg. mit verschiedenem Gehalt an SS. oder Alkalien unter den wechselnden Bedingungen der Temp. und des Druckes ausgeschieden sind. Hinsichtlich der Herkunft der bei der B. der Erzlager beteiligten Wässer herrscht noch keine Übereinstimmung. Die einen sprechen von vadosen, die anderen von juvenilen Wässern. Wahrscheinlich haben beide recht und können Lagerstätten sowohl durch magmatische wie durch meteorische wieder aufsteigende Wässer sich bilden. Letztere Bildungsart wird für die oxydischen Erze allgemein angenommen, aber auch basische Erze, in denen die Metalle an S, As, Sb, Te und einige seltenere Elemente gebunden sind, können sich durch herabfallendes W. gebildet haben. Laboratoriumsverss. haben erwiesen, daß sulfidische Mineralien durch Rk. zwischen Sulfat- und Carbonatlsgg. und unzersetzten S-Verbb. und anderen in Gängen vorkommenden Mineralien entstehen können, und zwar bei normalen Temp.- und Druckverhältnissen. Gewöhn-

Digitized by Google

lich sind die Gänge in einiger Tiefe bereits erschöpft oder werden schmäler, ja keilen sich völlig aus. Durch Oxydation und Auslaugung wandern die sulfidischen Verbb. in die Teufe, und der entstehende eiserne Hut verschleiert die Natur des unveränderten Erzes (Mount Morgan in Australien, früher eins der größten Goldbergwerke, baut jetzt Kupfer, das Kupfervorkommen Butte wurde bloß durch Zufall gefunden, weil sein eiserner Hut nur Spuren von Edelmetallen enthält, deren Bau nicht lohnt). Die Rkk. unterhalb der Oxydationszonen laufen auf die Bildung größerer, reicher Sulfidmengen hinaus, wodurch manchmal höchst wertvolle Erzmittel entstehen, und zwar gewöhnlich in vom zirkulierenden W. erreichten Teufen. Scharungs- u. Kreuzungsstellen nicht bloß von Gängen, sondern auch von Gängen mit bloßen Sprüngen sind oft reich, und zwar da, wo niedersickerndes W. hinzutreten konnte. Ist also ein durch aufsteigende Lsgg. gebildeter Erzkörper vorhanden, so kann derselbe durch descendierendes W. in der Tiefe sekundär angereichert werden, wenn die Oxydation nämlich schneller vorschreitet als die Erosion. Je länger das W. von der Oberfläche her eingewirkt hat, je mehr seine Geschwindigkeit so war, daß das Maximum der chemischen Wirkungen hervorgebracht wurde, je günstiger schließlich die Wärme auf die Lsgg. einwirken konnte, desto größer ist das Resultat, welches die descendierenden Wässer hervorgebracht haben. So ist die sekundäre Erzanreicherung in warmen Gegenden stärker als in kalten oder gar von Eis bedeckten, auf der Südseite der Berge bedeutender als auf der schattigen Nordseite, sie ist auch von oft unbeachteten Einflüssen u. Bedingungen abhängig, erklärt aber anderseits Tatsachen u. Beobachtungen, die mit der Annahme bloßer Ascension unvereinbar sind. (Eng. a. Min. J. **1907**. 1067—70; Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 296—300. 18/7.) ETZOLD.

Nicholas Knight, *Die Zersetzung des Dolomits.* Obersilurischer Dolomit von Iowa wird an der Verwitterung ausgesetzten Stellen krümelig und mehlig. Wie Analyse 1. des frischen u. 2. des verwitterten Gesteins zeigen, ist das namentlich eine Folge der Kalkauslaugung. Schließlich scheint aus dem Dolomit durch Weggang der Carbonate der auflagernde, eisenschüssige Ton hervorgegangen zu sein, dessen Zus. 3. angibt:

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	0,83	0,34	0,25	53,62	44,96	—	—	—	100,00
2.	0,56	0,74		48,53	50,56	—	—	—	100,09
3.	16,68	60,87	6,18	—	—	0,22	0,03	17,14	101,12.

(Chem. News **97**. 217. 8/5.) ETZOLD.

E. Lehmann, *Petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen.* Das beschriebene Material wurde von A. PFLÜGER gesammelt. Vom Bainінggebirge stammen *Monzonite*, Augitdiorite, Augitdioritporphyrite und Augitporphyrite. Die Monzonite zeigen vielfache Ähnlichkeit mit denen von Monzoni und Predazzo, besitzen die gleiche Spaltungsfähigkeit und sind gleichfalls mit den Augitporphyriten vergesellschaftet. Beim *Andesit* von Simpsonhafen ist von Interesse, daß er in seiner Zus. einem eutektischen Gemische entspricht. Beweise dafür sind die Gleichzeitigkeit der B. der Einsprenglinge, die eutektische Struktur einzelner Partien, sowie die angenäherte Übereinstimmung des chemischen Bestandes des Gesamtgesteins mit dem der Basis, also auch mit dem der Ausscheidungen. Bei der B. der Gesteine von Watom und Mérite wurde das Eutektikum auf relativ später Kristallisationsstufe erreicht, es sind anchi-eutektische Eruptivgesteine im Sinne VOGTs (Norsk geologisk Tidsskrift **1**. Nr. 2. 1905; C. **1907**.

Digitized by Google

I. 1218). Vf. stellt auf Grund der Unters. dieser Gesteine den Satz auf: Das quantitative Verhältnis der einzelnen chemischen Bestandteile des Magmas zu den entsprechenden des eutektischen Gemisches ist maßgebend für die Natur und das Mengenverhältnis der in dem Gestein auftretenden Mineralien. Zonarer Aufbau, also Wechsel An-reicher mit Ab-reichen Schichten war bei den untersuchten Andesiten verbreitet; er ist eine Eigentümlichkeit anchi-eutektischer Magmen u. entsteht im wesentlichen durch die Wirksamkeit der beiden Faktoren Krystallisationsvermögen u. Streben nach Herstellung des eutektischen Gemisches. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] 27. 181—243. Berlin. Universität.) ETZOLD.

C. Engler, *Die Entstehung des Erdöls.* (Vortrag vor dem Verein deutscher Chemiker.) Im letzten Jahre ist eine unverkennbare Klärung der Meinungen eingetreten. Der Redner schildert die Entw. der beiden Hypothesen, der anorganischen und organischen, und das in neuerer Zeit erfolgende, in den Vordergrundtreten der organischen. Von seiner Auffassung über die chemische Umwandlung der organischen Substanz bei ihrem Übergang in Erdöl sei hier das Wichtigste angeführt.

Die erste Phase des Bituminierungsvorganges besteht in einem Gärungs- oder Fäulnisprozeß, zufolge dessen die Eiweißstoffe und die pflanzlichen Zellsubstanzen in der Hauptsache verschwinden; nur die Fettstoffe (einschließlich der Wachse) u. geringe Mengen anderer Dauerstoffe (darunter vielleicht auch geringe Mengen von Fettsäuren und Eiweißkörpern) blieben übrig. Die zweite, teilweise wohl schon neben der ersten verlaufende Phase ist die Verseifung der Fettglyceride unter Ausscheidung der freien Fettsäuren durch die Wrkg. von W. oder von Fermenten oder auch von beiden. Inwieweit auch die Wachsester ganz oder teilweise hydrolytisch gespalten werden, bleibt vorerst dahingestellt. Dritte Phase dürfte die Abspaltung von CO_2 aus den SS. oder Estern, von W. aus Alkoholen, Oxysäuren etc. sein, zunächst unter Zurücklassung von hochmolekularen, noch mit O-haltigen Resten vermischten KW-stoffgemischen (Ozokerit, Seeschlickbitumen). Nun erst folgt in einer weiteren Phase die B. des fl. Kohlenwasserstoffgemisches des Erdöles mit gewaltsamer Rk. unter Zersplitterung der hochmolekularen Zwischenprodd. in leichtflüchtige bis gasige Prodd. Dazu ist eine unter Aufwand von Energie erfolgende Rk. nötig, welche in unendlich langen Zeitperioden bei nur wenig gesteigerter Temp. verlaufen kann (also hohe Temp. kompensiert durch Zeit). (Versa. zeigen, daß man bei richtiger Regulierung von Temp. und Druck bei der Druckdestillation hochmolekulare Fette und KW-stoffe in beliebiger Weise spalten kann: bei mäßiger Wärme u. Druck in Mittelöle, bei hoher Temp. u. hohem Druck in leichter flüchtige Prodd. Es ist wohl auch ein Unterschied, ob der Druck durch Reaktionsdämpfe oder durch Gase hervorgebracht wird, die an der Rk. nicht beteiligt sind.) Bei den in der Erdkruste mit der Zeit verlaufenden Temperaturschwankungen dürften in einer weiteren Phase Polymerisationen u. Additionen von ungesättigten Spaltstücken unter Aufbau wieder höher molekularer Prodd. (Schmieröle) eintreten. Die Umwandlungsphasen können ineinander- und übereinandergreifen, einzelne Stoffe schon in Endprodd. umgewandelt sein, während andere noch in Zwischenstufen vorliegen (Äthylene), wieder andere noch gar nicht verändert sind (Wachsester). — Die Erdöllager dürfen als noch in steter, langsamer Umwandlung begriffen angesehen werden.

Die einzelnen *Kohlenwasserstoffgruppen* dürften etwa folgendermaßen entstanden sein: 1. Die Methanöle (Homologen des Sumpfgases) sind Prodd. direkter B. aus dem „Bitumen", d. h. aus den schon teilweise aus den Fettresten namentlich unter CO_2-Abspaltung gebildeten Zwischenprodd. (hochmolekularen KW-stoffen mit Resten freier Fettsäuren und deren Ester). — 2. Die Äthylene (Olefine), sofern sie in den unteren Gliedern noch vertreten sind, müssen ebenfalls direkt gebildet sein, sie

Digitized by Google

verschwinden wegen ihres ungesättigten Charakters und des Bestrebens, sich zu addieren und zu polymerisieren, mit der Länge der Zeit, bilden sich aber teilweise zurück bei der Dest. des Erdöles, namentlich der hochsd. Teile desselben, z. B. beim Crackingprozeß. — 3. Die Naphthene. Die relativ großen Naphthenmengen dürften eher indirekt gebildet sein als durch direkte Zers. (Erhitzen unter Druck) hydroaromatischer SS. oder Ester oder anderer Naphthenabkömmlinge, eher z. B. aus den isomeren Olefinen durch Wärme u. Druck nach KRÄMER u. ASCHAN. [Die Verss. des Redners mit EBERLE bestätigen die Ergebnisse von ASCHAN. *Hexylen* (*symm. Methylpropyläthylen*) von D. 0,6870 und Kp. 67—68° zeigt nach 14-tägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 360—365° D. = 0,7282, Kp. 67—240° und verringerte Bromabsorption. Nach ROGOWSKI geht *Propylen* beim Erhitzen auf 400—405° mehr als zur Hälfte in ein Br nicht mehr absorbierendes, *trimethylen*haltiges Gas über.] Der Rest der ungesättigten KW-stoffe kann zu Schmierölen polymerisieren. — 4. Die Schmieröle (schwierig zu trennende Gemische von gesättigten u. ungesättigten KW-stoffen der Reihen des Methans, der Naphthene, des Äthylens, Acetylens etc.) können entstehen durch direkte Abspaltung aus den Fettresten durch rascheren oder langsameren Abbau oder durch Selbstpolymerisation und -addition der ungesättigten KW-stoffe, die durch Zersplitterung der organischen Reste gebildet werden, mit oder ohne Katalysatoren (Äthylenkohlenwasserstoffe sowie Amylen und Hexylen gehen nach ROSENQUIST schon beim Erwärmen unter Druck auch ohne $AlCl_3$ in schwersd., dickflüssige Öle über) oder durch Synthese aus ungesättigten Komponenten, wie z. B. Styrol und Allylalkohol. — Benzol und Homologe können sich schon bei nicht allzu hohen Tempp. bei der Zers. der Fettstoffe oder aus den aus Eiweißstoffen entstandenen subst. Fettsäuren oder auch durch Ringschließung von aliphatischen Verbb. gebildet haben.

Eine überwältigende Zahl von Gründen spricht für eine Fermentwrkg. nur im ersten und gegen eine solche im letzten Stadium des Umbildungsprozesses, dagegen für einen gewaltsamen Vorgang bei der Endbildung des Protopetroleums.

Der Ursprung der optisch-aktiven Bestandteile. Die Beteiligung der Spaltprodd. der Eiweißstoffe, sowie der Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen, Gerbsäuren etc. an der optischen Aktivität der Erdöle kann nur eine zurücktretende sein; diese dürfte vielmehr durch die Beimischung einer einheitlichen Substanz bedingt sein, denn die Siedetempp. der optisch-aktiven Fraktionen von Erdölen verschiedener Provenienz bewegen sich in ihrem Maximum durchweg in einer Höhenlage. Fast alle Öle zeigen erst über 200 oder 250° (1 Atm.) einen nachweisbaren Gehalt an optisch-aktiven Bestandteilen, der bis zu den bei den Ölen der einzelnen Gebiete sehr wechselnden Maximalwerten meistens langsam zunimmt, um über dem Maximum wieder rasch zu sinken. Im einzelnen sind bei Pechelbronner Öl (mit LEDERER dest.) zwei Maxima zu erkennen, ein unteres mit +0,5° bei 69—76,5° u. 17 mm und ein oberes mit 6,6° bei 281—291° und 13 mm; zwischen beiden liegen mehrere inaktive Fraktionen. Destilliert man dasselbe Öl unter gewöhnlichem Luftdruck, so geht die Gesamtaktivität infolge Vernichtung oder Racemisierung erheblich zurück, die beiden Maxima bleiben erhalten, nur die inaktiven Teile verschieben sich nach unten. Überraschender noch ist, daß sämtliche (mit BARTNITZKI untersuchten) Javaerdöle in ihren neueren sd. Teilen linksdrehend sind (unter 190° bis −4,8°), dann inaktiv und zuletzt rechtsdrehend werden. Diese Beobachtungen erklären sich am leichtesten u. ungezwungensten durch die Annahme, die schon von MARCUSSON gemacht wurde, daß das *Cholesterin* das Substrat der optisch-aktiven Hauptbestandteile der Erdöle sei.

Redner suchte diese Annahme durch nachstehend zusammengefaßte Unterss. u. Überlegungen zu stützen: Die optischen Maxima der Erdöle verschiedenster Herkunft finden sich in der Hauptsache bei gleichhoch sd. Fraktionen vor, und diese

Digitized by Google

Kpp. stimmen mit denjenigen der Umwandlungsprodd. des Cholesterins überein. Das Cholesterin gibt (nach Verss. mit HULLARD) je nach der Art der Dest. verschiedenartige Prodd.; es geht im Vakuum unters. über und bleibt linksdrehend; bei rascher Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht ein im ganzen rechtsdrehendes oder sogar, wie im Vakuum, ein schwach linksdrehendes Prod.; innerhalb einer Stde. scheint erst zwischen 300 u. 350° eine merkbare Umkehrung der Drehungsrichtung von links nach rechts zu erfolgen. Auch durch Dest. von Cholesterin im Druckrohr für sich oder mit Fischtran werden (nach MARCUSSON) rechtsdrehende Prodd. erhalten; wiederholt man jedoch diese Druckdest., so geht die Rechtsdrehung zurück u. verschwindet, bei entsprechender Erhitzung auch ohne Dest. In gleicher Weise geht *Phytosterin* im Vakuum anscheinend unzers. u. unter Beibehaltung der Linksdrehung über; bei nicht zu rascher Dest. unter Luftdruck erhält man stark rechtsdrehende Destillate (20 g Cholesterin, dreimal aus einer Retorte umdestilliert, ergaben Prodd. von +112 u. +128° Drehung.) Stets bildete sich auch etwas W. als Spaltprod. Keinesfalls ist es nötig, im hochaktiven Destillat des Cholesterins ein O-freies Prod. anzunehmen, es könnte auch ein Äther des Cholesterins darin enthalten sein. In galizischem Erdöl (von +25° Drehung) fand R. ALBRECHT 0,3% O. Daraus, daß das aktivste Erdöl (das galizische) nur ca. 1% der stärkstdrehenden Fraktion enthält, geht hervor, daß sehr geringe Mengen des Substrates (Cholesterin) genügen würden, um die Aktivität der Erdöle zu erklären. Dazu findet während der Umwandlungsphasen bei der großen Beständigkeit der Cholesterin- und Phytosterinderivate ein natürlicher Konzentrationsprozeß der optisch-aktiven Substanz statt, oder er hat stattgefunden. In Übereinstimmung mit dem optischen Verhalten von natürlichen Erdölen zeigen (mit R. ALBRECHT dargestellte) künstliche Gemische von inaktiven Komponenten, z. B. Kaiseröl, Schmieröl oder Vaselinöl u. Erdwachs („inaktives Kunstrohöl"), durch Zusatz der rechtsdrehenden Fraktionen von langsam destilliertem (1 Atm.) Cholesterin aktiv gemacht („aktives Kunstrohöl"), und der fraktionierten Dest. unter 1 Atm., dann im Vakuum unterworfen, auch die optischen Maxima in der Fraktion 240—290° (bei 14 mm). Weiter stimmen die Maxima der rechtsdrehenden hochsd. Fraktionen von javanischem Erdöl mit denen der Cholesterindestillate, und die linksdrehenden Teile jener Öle halten sich innerhalb derselben Siedegrenzen, wie der noch linksdrehende Anteil des Cholesterindestillates. Und mit LEDERER gelang es dem Redner, linksdrehende Javaerdölfraktionen in derselben Weise wie Cholesterindestillate in rechtsdrehende und optisch-inaktive Fraktionen in rechtsdrehende Prodd. zu verwandeln.

Redner empfiehlt, die Bezeichnung „optisch leere Erdöle" als unberechtigt fallen zu lassen und inaktiv erscheinande Fraktionen daraufhin zu prüfen, ob sie nicht durch Erhitzen auf 350—360° im zugeschmolzenen Rohre rechtsdrehend werden.

Die anorganische Hypothese der Entstehung des Erdöls muß danach, wenigstens für die großen *Petroleumlager*, ausscheiden. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1585—97. 24/7. [11/5.* 15/6.] Karlsruhe-Jena.) BLOCH.

B. Lauterborn, *Bericht über die Ergebnisse der 4. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Basel—Mainz (vom 14. bis 25. März 1907)*. (Vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**. 630; **25**. 99. 140; **28**. 1. 62. 92; C. **1905**. II. 1221; **1907**. I. 1148; **1908**. I. 1485.) Die dieses Mal erhaltenen Resultate waren im allgemeinen nicht so befriedigend, als die bei den früheren Untersuchungsfahrten gewonnenen. Der Grund hierfür lag in dem während der Fahrt eingetretenen Steigen des Stromes, bedingt durch die Frühjahrshochwässer der Nebenflüsse unterhalb des Bodensees. Vf. weist dabei darauf hin, wie sehr die allgemeine Tendenz der Pegelbewegung eines Flusses vor und während der Unters. deren Resultate beeinflußt, und wie die Gewinnung eines richtigen biologischen Bildes der Abwasserwrkgg.

Digitized by Google

nur bei entsprechenden günstigen Pegelständen zu erwarten ist. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 532—48. Juni 1908. [16/12. 1907.].) PROSKAUER.

M. Marsson, *Bericht über die Ergebnisse der 4. biologischen Untersuchung des Rheins auf der Strecke Mains bis unterhalb Koblenz vom 18. bis zum 25. März 1907.* Der Bericht bildet eine Fortsetzung der früheren Unterss. (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **25**. 140; **28**. 29. 92; C. **1907**. I. 1148; **1908**. I. 1485. 1486). Wegen der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 548—71. Berlin. Kgl. Vers.- u. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit.) PROSK.

A. Lacroix, *Über die Lava der jüngsten Ätnaeruption.* Die Unters. der frischen Ätnalava ergab deren basaltischen Charakter, wie er schon von den früheren Ausbrüchen bekannt ist. Der Vergleich der verschieden schnell abgekühlten Prodd. zeigt zwei Phasen der Mikrolithenbildung, die erste begann in der Teufe, setzte sich während des Ergusses fort und lieferte große Mikrolithen, aber äußerst wenig Magnetit. Diese Krystallisation wurde durch die etwas raschere Abkühlung an der Stromoberfläche unterbrochen, indem hier plötzlich fast der gesamte Magnetit, begleitet von kleinen Feldspat- und Augitmikrolithen sich verfestigte. Die B. des mikrolithischen Olivins fällt also zwischen zwei Generationen von Feldspat und Augit. Bei dem fast vollkommenen Fehlen von Olivineinsprenglingen ist das Gestein eigentlich als augitischer oder peridotitischer Labradorit zu bezeichnen, offen bleibt die Frage, ob der Olivin stets in Mikrolithen auftritt, wenn er als Einsprengling fehlt, oder in welcher Abhängigkeit von den physikalischen oder chemischen Verhältnissen das Auftreten des Olivins steht. An beigegebenen Analysen von Lava, kleinen Schlacken und Bomben zeigt Vf. die chemische Übereinstimmung dieser Prodd. Die abweichende Zus. der bei den Explosionen herausgeblasenen Asche aber führt zu der Vermutung, daß dieselbe von den durch Fumarolentätigkeit veränderten Kraterwänden herrührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 99—103. [13/7.].) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über die Fumarolenmineralien der jüngsten Ätnaeruption und über den Borsäuregehalt der jetzigen Fumarolen des Vesuvs.* Die jüngste Ätnaeruption hat infolge der raschen Erstarrung der geförderten Prodd. eine schwache Fumarolentätigkeit zur Folge gehabt. Da der Regen fehlte, blieben die Sublimationen erhalten, an ihnen zeigte sich, abgesehen vom Fehlen eines Kupfersalzes, nichts besonderes. Es wurden beobachtet: 1. Fumarolen mit Alkalichlorüren (NaCl, KCl, Spuren von Carbonaten u. Sulfaten) am Eruptionsschlunde, die ihre Tätigkeit bereits eingestellt hatten. 2. Salzsäurefumarolen mit einer dem F. des Zinks nahe kommenden Wärme, unter deren Sublimationsprodd. sich Eisenchlorür in der Form des *Kremersits* ($FeCl_2$, $2NH_4Cl$, H_2O) befand. Die Krystalle des letzteren sind wie die des Erythrosiderits rhombisch, nicht kubisch. 3. Salmiakfumarolen, deren Wärme nicht über 200° hinausging. In dem Salmiak wurde F nachgewiesen, auch stammt derselbe entschieden aus der Tiefe, da in jener Gegend jede Vegetation fehlt. — An einer Vesuvfumarole konstatierte Vf. die Bildung von *Sassolit*. Dieses Mineral und das häufig nachgewiesene F sprechen dafür, daß B und F bei den recenten Vulkanen noch die nämliche Rolle spielen wie bei den alten granitischen Intrusionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 161—65. [20/7.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. Schloesser, *Bemerkungen über die Genauigkeit der käuflichen maßanalytischen Meßgeräte.* Der Vf. verbreitet sich hauptsächlich über die Unsicherheit

Digitized by Google

über die Maßeinheit und — bei Geräten auf Ausguß — die Unsicherheit über die Art der Justierung. Für die *Entleerung der Pipetten* ist die beste Methode das Anlegen der Spitze an die Wand und Abstreichen nach zusammenhängendem Ausfluß; die Genauigkeit vergrößert man durch eine Wartezeit von etwa $^1/_4$ Minute. Bei *Büretten* ist die Entleerung bei vollständig geöffnetem Hahn zu bewirken; auch bei ihnen nimmt man die Ablesung, bezw. die letzte Einstellung auf die Marke nach einer gewissen Zeit vor. Bei *Kolben* und *Meßzylindern* auf Ausguß ist $^1/_2$ Minute Wartens erforderlich, um Verschiedenheit des Ausgießens und übereinstimmende Ergebnisse mehrerer Beobachter zu erzielen. Die Wartezeit ist auf den Geräten anzugeben.

Der Raumgehalt nach Kubikzentimetern ist mit ccm und nicht mit den veralteten Cc oder c.c. anzugeben. Bei den Büretten ist eine der Ablaufzeit entsprechende Ablaufspitze anzugeben. Die für die Genauigkeit der Geräte von der Normaleichungskommission festgesetzten Fehlergrenzen betragen bei den Kolben auf Einguß 0,08, bei denen auf Ausguß 0,16 ccm, bei den Vollpipetten 0,01, bezw. 0,025 und 0,05 ccm, bei den Büretten 0,04 ccm. Der Vf. berichtet über die Erfahrungen, die bei der Prüfung von Geräten aus dem Handel in dieser Beziehung gemacht worden sind. Näheres darüber s. im Original. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 353—56. 1/8. Charlottenburg.) BLOCH.

C. G. Baert, *Über die Untersuchung von Steinkohlen mit Hilfe von Bleiglätte.* Um den Brennwert von Steinkohle zu bestimmen, verfährt man häufig in der Weise, das man 1 g Kohle mit 40 g Bleiglätte in einem eisernen Rohr erhitzt und das gebildete metallische Blei wägt, wobei man von der Annahme ausgeht, die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung der Steinkohle sei proportional der verbrauchten O-Menge. Die Methode leidet an drei nicht zu unterschätzenden Fehlerquellen u. ist deshalb praktisch wertlos. Erstens enthält Steinkohle stets Wasserstoff, der natürlich ebenfalls reduzierend auf Bleiglätte einwirkt. Zweitens findet neben der Rk. $2\,PbO + C = CO_2 + 2\,Pb$ auch Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$PbO + C = CO + Pb$$

statt. Drittens wird bei der angewandten hohen Temp. stets ein Teil des gebildeten CO u. CO_2 gespalten in C und O; während alsdann der gebildete O rasch entweicht, vermag der zurückgebildete C neue Mengen PbO zu zersetzen. (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 985—87. 22/8. Vlissingen.) HENLE.

Hans Alexander, *Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über Veröffentlichungen in den Jahren 1906 u. 1907. (Chem.-Ztg. **32**. 801—2. 22/8. 817—19. 26/8. Berlin.) BUSCH.

Br. Tacke und **H. Süchting**, *Erwiderung auf die Abhandlung: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting, kritisch beleuchtet von A. J. Van Schermbeek.* Die vorliegende Abhandlung ist lediglich polemischen Inhalts und wendet sich gegen die von VAN SCHERMBEEK (S. 196) entwickelten Ansichten über *Humussäuren*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 139—42. 1/8. Bremen. Lab. d. Moor-Versuchsstation.) POSNER.

Franz Herles, *Die Bestimmung des Zuckers in Melassefuttermitteln durch Polarisation.* Vf. beschreibt eine Methode, die auf dem Prinzip der doppelten Polarisation vor und nach Zusatz von reinem Zucker beruht. Dieselbe schaltet nicht nur den Einfluß des von der aufsaugenden M. eingenommenen Volumens, sondern auch den Einfluß des Nd. aus, der durch die Klärung des Melassefuttermittels mit Bleiessig entsteht. Zur Ausführung der Methode wird die $^1/_2$- oder $^1/_1$-n. Menge des Melassefuttermittels (= 13,024, resp. 26,048 g) mit w. W. in den Polari-

Digitized by Google

sationskolben gebracht. mit 10 ccm Bleiessig versetzt, 1/4 Stde. stehen gelassen, abgekühlt, aufgefüllt, durchgeschüttelt und polarisiert. Zur zweiten Polarisation wird die 1/2- oder 1/1-n. Menge des Melassefutters u. gleichzeitig 1/4 oder 1/8 der normalen Menge Mehl aus raffiniertem Zucker (= 6,512, resp. 13,024 g) von bekannter Polarisation abgewogen, das Ganze in den Polarisationskolben gebracht und wie oben verfahren. Zur Ermittlung der richtigen Polarisation wird die direkte Polarisation des Melassefuttermittels mit der richtigen Polarisation der zugesetzten Menge raffinierten Zuckers multipliziert und durch die Differenz zwischen den Polarisationen mit u. ohne Raffinadezusatz dividiert. Die Resultate der Methode sind gut. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 626—28. August. Prag.) BRAHM.

Annibale Ferraro, *Bemerkung über die Bestimmung der Phosphate im Harn.* Vf. bespricht die maßanalytische P_2O_5-Best. im Harn mittels Uranylnitrat u. stellt folgende Regeln auf: 1. Ur-Lsg. darf nur tropfenweise unter lebhaftem Umrühren zufließen. 2. Die phosphathaltige Fl. ist beständig auf dem Wasserbade zu erwärmen. 3. Zum Umrühren bewährt sich ein Glaspistill besser als ein Glasstab. 4. Die letzten Tüpflungen sind nach 6—7 Minuten langem Rühren vorzunehmen, dabei ist auch das Pistill gut abzuspülen, damit nicht die Rk. durch die Anwesenheit von viel Ur-Lsg. undeutlich wird. Cochenilletinktur als Indicator hält Vf. für unzweckmäßig. (Boll. Chim. Farm. **47**. 399—400. Juni.) HEIDUSCHKA.

R. Ehrenfeld, *Über Oxydationen mittels Kupferoxydul in stark alkalischen Lösungen.* Vf. untersuchte die Reduktion von Kupferoxydsalzen durch Arsenite bei Ggw. von freiem Alkali zu dem Zwecke, sie für *maßanalytische Bestst. des Cu* heranzuziehen. Eine große Versuchsreihe zeigte aber, daß bei der jodometrischen Best. der arsenigen S. immer zu wenig gefunden wurde. Besondere Verss. lehrten dann, daß dieser Fehler von einer Mitoxydation von unverbrauchtem Arsenit herrührte. Vf. forschte daher zunächst nach dem Umfang der Oxydation und fand, daß Arsenit durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. freien Alkalis nicht angegriffen wird, daß eine mäßige Oxydation beim Erhitzen unter Luftdurchleiten eintritt, daß aber eine beträchtliche Oxydation in Ggw. von Cu_2O bei Zimmertemperatur statthat, fast gar keine in Ggw. von CuO. Um über den Oxydationsgang weitere Kenntnisse zu erlangen, wurden Oxydationsverss. mit Wasserstoffsuperoxyd angestellt. Es verbrauchten 20 ccm 1/5-n. wss. Natriumarsenitlsg. in Ggw. von 10 ccm 5-n. KOH die berechnete Menge 1/10-n. H_2O_2 momentan. Cu_2O zeigte sich dagegen als geringer H_2O_2-Verbraucher. Die Oxydation des Arsenits wird demgemäß wie folgt verlaufen:

$$As_2O_3 + 2Cu(OH)_2 + H_2O_2 = As_2O_5 + Cu_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Vf. verfolgt nun das Verhalten des Kupferoxyduls gegen Luftsauerstoff bei Ggw. starker Lauge und fand die absorbierten Sauerstoffmengen höher als nach der Gleichung: $2Cu_2O + O_2 = 4CuO$. B. von H_2O_2 war jedoch nicht nachzuweisen, doch mag dies primär gebildet u. nach folgenden Gleichungen verbraucht worden sein:

$$Cu_2(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 2Cu(OH)_2 + H_2O_2; \quad Cu_2O + H_2O_2 = 2CuO + H_2O.$$

Ammoniakalische Kupferoxydulsalzlsgg. weisen normalen O_2-Verbrauch auf, eine Aufschlämmung von Kupferoxydul in 5-n. Lauge reagiert mit H_2O_2 heftig. Analog verhält sich eine saure, schwefelsaure Cu_2O-Lsg., die Oxydation verläuft ebenfalls unter erhöhtem Verbrauch von O_2 bei gleichzeitiger B. von H_2O_2, das durch Titansäure nachweisbar ist.

Ähnlich wie arsenige S. verhält sich *antimonige Säure* in alkal. Lsgg. gegenüber Luftsauerstoff, in der Kälte ändert sich in Ggw. von Cu_2O der Titer einer

Digitized by Google

KOH-haltigen $SbCl_3$-Lsg. um 50% beim Schütteln oder Kochen im Luftstrom, während das Cu_2O unverändert blieb. Stark alkal. Antimontrioxydlsg. verbraucht H_2O_2 ebenfalls momentan. — Eine stark alkal. *Natriumsulfit*lsg. ist gegen Luftsauerstoff sehr widerstandsfähig, wird durch Cu_2O katalytisch oxydiert, wobei Cu_2O offensichtlich geschwärzt, und die Lsg. stets blau wird. Geringe Mengen H_2O_2 und Sulfit sind in Ggw. starker Laugen in derselben Lsg. längere Zeit beständig. — Stark alkal. *Zinnchlorürlsg.* autoxydiert sich in überwiegender Weise normal, wobei eine Aktivierung von O_2 nur in Spuren nachweisbar ist. — Stark alkal. *Chromsulfat*lsgg. oxydieren sich in geringer Menge beim Schütteln oder Kochen, wobei Cu_2O wahrscheinlich nicht katalytisch wirkt. — *Kaliumnitrit*lsgg. werden durch Luftsauerstoff nicht oxydiert. — *Kaliumphosphit* u. *Kaliumhypophosphit* sind in wss. Lsg., nicht aber in alkal. durch Luftsauerstoff oxydierbar. — Die Hypophosphite entwickeln beim Kochen mit Alkali H_2 in einer die berechnete nur wenig übersteigende Menge 10 ccm stark alkal. Lsg. von $^1/_{10}$-n. Kaliumhypophosphit mit 0,5 ccm $^1/_{10}$-n. H_2O_2-Lsg. versetzt, zeigt noch nach 16 Stdn. die Gelbfärbung der Titansäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 161—82. 25/7. [30/5.] Brünn. Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Francisco P. Lavalle, *Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe des Curcumapapiers.* Der Gebrauch von Borsäure zur Konservierung von Nahrungsmitteln ist in Argentina unbedingt verboten, und zum Nachweis der Borsäure hat das argentinische Ministerium die Anwendung eines besonders empfindlichen Curcumapapiers vorgeschrieben. Die gepulverte Curcumawurzel wird durch Extraktion mit Benzin von ihren Harzen befreit; alsdann wird der Farbstoff in A. gelöst und mit dieser Tinktur Filtrierpapier imprägniert. Es hat sich nun gezeigt, daß man bei Anwendung dieses besonders hergestellten Papiers sowohl in frischem Fleisch, wie auch in reiner Salzsäure und in reiner NaCl-Lsg. Borsäure nachzuweisen imstande ist, wahrscheinlich deshalb, weil eben in allen diesen Substanzen minimale Mengen Borsäure enthalten sind. Es ergibt sich hieraus, daß das auf die genannte Weise hergestellte Papier zum Nachweis von Borsäure, die absichtlich Nahrungsmitteln zugesetzt wurde, nicht angewandt werden kann. (Chem.-Ztg. **32**. 816—17. 26/8. Buenos-Aires.) HENLE.

Louis Kahlenberg und **Francis C. Krauskopf**, *Eine neue Methode zur Trennung von Lithiumchlorid von den Chloriden der anderen Alkalien und von Bariumchlorid.* Nach Angaben von NAUMANN u. SCHROEDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4609; C. **1905**. I. 210) sollen die Chloride von Li, Ba, Mg, Sr und Ca in Pyridin l., KCl wl. und NaCl, CsCl, RbCl und NH_4Cl unl. sein. Vff. haben das Verhalten dieser Chloride gegen wasserfreies Pyridin und gegen Gemische von Pyridin mit wenig W. genau geprüft u. fanden, daß LiCl in wasserfreiem Pyridin u. in Pyridin, das 3, 5 u. 7 Volum-% W. enthält **löslich** ist. NaCl, KCl, RbCl, CsCl dagegen sind in wasserfreiem und in 3 Volum-% W. enthaltendem Pyridin **unlöslich**, in 5 Volum-% W. enthaltendem Pyridin swl. und in 7 Volum-% W. enthaltendem Pyridin wl. NH_4Cl ist in wasserfreiem Pyridin unl., in 3 oder mehr Volum-% W. enthaltendem Pyridin l. $BaCl_2$ ist in wasserfreiem, sowie in 3 oder 5 Volum-% W. enthaltendem Pyridin unl., in 7 Volum-% W. enthaltendem Pyridin wl. $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ sind in wasserfreiem Pyridin wl., in Pyridin mit 3 oder mehr Volum-% W. l. Die Löslichkeit von Lithiumchlorid in wasserfreiem und in 3 Volum-% W. enthaltendem Pyridin bei verschiedenen Temperaturen zeigen die folgenden Tabellen I. und II.:

Digitized by Google

I. Löslichkeit von LiCl in wasserfreiem Pyridin.

t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel	t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel
8°	11,31	12,71	49°	11,43	12,90
20°	11,81	13,39	60°	11,38	12,84
28°	11,87	13,47	80°	11,71	13,27
40°	11,60	13,10	100°	13,01	14,98

II. Löslichkeit von LiCl in einem Gemisch aus 97 Volum-% Pyridin und 3 Volum-% W.

t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel	t	g LiCl in 100 g Lsg.	g LiCl in 100 g Lösungsmittel
22°	12,50	14,31	58°	16,72	20,08
32°	13,79	15,98	72°	17,12	20,66
45°	15,58	18,46	97°	18,35	22,48

Bei 28° zeigt die die Löslichkeit von LiCl in reinem Pyridin darstellende Kurve ein Maximum. Es wurde gefunden, daß bei dieser Temp. ein Übergangspunkt vorhanden ist, da unterhalb 28° die feste Phase, die sich mit der gesättigten Lsg. im Gleichgewicht befindet $LiCl \cdot 2C_5H_5N$ ist, während oberhalb 28° die mit der gesättigten Lsg. im Gleichgewicht befindliche feste Phase die Zus. $LiCl \cdot C_5H_5N$ besitzt. Ersteres Salz bildet rhomboedrische, letzteres scheinbar monokline Krystalle. Die Löslichkeitskurve für wasserhaltiges Pyridin zeigt keinen Übergangspunkt. Die Löslichkeit steigt gleichmäßig mit der Temp. Beim Abkühlen der h. Lsg. auf Zimmertemp. erstarrt fast die ganze Lsg. zu einer M. nadelförmiger Krystalle, deren Zus. der Formel $LiCl \cdot H_2O \cdot 2C_5H_5N$ entspricht.

Auf dem Verhalten der oben angeführten Chloride gegen Pyridin beruht die folgende *Methode zur Trennung von Lithiumchlorid von den anderen Alkalichloriden oder von Bariumchlorid.*

Eine wss. Lsg. des Chloridgemisches verdampft man gerade zur Trockne und kocht den 2 g oder weniger wiegenden Rückstand einige Min. lang mit ca. 25 ccm Pyridin, wobei größere Stücke mit einem Glasstabe zerdrückt werden. Den unl. Anteil läßt man während kurzer Zeit absetzen, dekantiert die klare Fl. durch ein kleines Filter und wäscht den Rückstand zweimal mit kleinen Mengen h. Pyridins aus. Den Rückstand löst man in einer kleinen Menge W., verdampft gerade zur Trockne und wiederholt die Extraktion mit h. Pyridin. Die LiCl enthaltenden Pyridinfiltrate vereinigt man, destilliert das Pyridin ab, wandelt LiCl in Li_2SO_4 um und wägt. Die vom Filter zurückgehaltenen Anteile der in Pyridin unl. Chloride spült man mit W. zu der im Becherglas befindlichen Hauptmenge, verdampft zur Trockne und wägt als Chloride. Wenn die vorhandene Menge LiCl im Vergleich zu den unl. Chloriden gering ist, empfiehlt es sich eine dritte Extraktion mit Pyridin vorzunehmen.

Die Methode ist besonders dann angebracht, wenn Li von anderen Alkalien vollkommen befreit werden soll. Die nach der angegebenen Behandlung in den unl. Chloriden verbleibende Menge Li ist unwägbar, kann aber spektroskopisch nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1104—15. Juli. [Mai.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Edward De Mille Campbell und **Walter Arthur**, *Bestimmung von Nickel*

Digitized by Google

und Chrom in Stahl. Nach JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1201; C. **1907**. II. 1448) wirkt die Ggw. von Vd, Wo, Mo u. Mn in technischen Stahlsorten bei der Titration des *Nickels* mit KCN und AgJ als Indicator nicht störend, wenn größere Mengen von Citronensäure verwendet werden. Nach Verss. der Vff. wird auch dann die dunkle Färbung der ammoniakalischen Lsg. nicht genügend aufgehellt. Befriedigende Resultate erhält man aber bei der schon von MOORE (Chem. News **72**. 92) empfohlenen Verwendung von Natriumpyrophosphat, wenn die Bestst. in der folgenden Weise ausgeführt werden.

1 g Stahl löst man in einer Kasserole in 10—15 ccm HNO_3 (D. 1,2) und, wenn nötig, etwas HCl, versetzt die Lsg. mit 6—8 ccm H_2SO_4 (1 : 1) und verdampft, bis SO_3-Dämpfe auftreten. Nun setzt man 30—40 ccm W. zu und erhitzt die Lsg. nahezu zum Sieden, oder bis alles Ferrisulfat gelöst ist. Die Lsg. überträgt man in ein 400 ccm-Becherglas, wenn nötig unter Filtration, damit sie im Becherglase vollkommen klar und hell ist. Im Becherglase versetzt man die ca. 60—70 ccm betragende Lösung mit einer 60—70° w. Lösung von 13 g Natriumpyrophosphat in 60—70 ccm Wasser und kühlt die einen dicken, weißen Niederschlag von Ferripyrophosphat enthaltende Lösung auf Zimmertemperatur ab. Nun setzt man tropfenweise unter starkem Rühren verd. NH_3 (1 : 1) hinzu, bis der größere Teil des Pyrophosphats gelöst ist, und die Lsg. einen grünlichen Ton angenommen hat. Die Lsg. soll nun gegen Lackmus alkal. reagieren, aber nicht nach NH_3 riechen. Beim Erwärmen löst sich dann der Rest des Pyrophosphats unter B. einer vollkommen klaren, hellgrünen Lsg. Wenn NH_3 zu schnell hinzugefügt und nicht genügend gerührt wird, so nimmt die Lsg. einen bräunlichen Ton an, der meist durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen verd. H_2SO_4 beseitigt werden kann. Die klare, hellgrüne Lsg. läßt man auf Zimmertemp. abkühlen, fügt 5 ccm $AgNO_3$-Lsg. (0,5 g $AgNO_3$: 1000 W.), dann 5 ccm 2%ig. KJ-Lsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg., bis die Lsg. vollkommen klar geworden, d. h. alles Ni in Kaliumnickelcyanid und alles AgJ in Kaliumsilbercyanid übergeführt ist. Vor der Berechnung des Ni-Gehaltes muß die für 5 ccm des Indicator notwendige Menge KCN in Abzug gebracht werden. Da die Titration des Ni nach der Gleichung:

$$NiSO_4 + 4KCN = K_2Ni(CN)_4 + K_2SO_4$$

verläuft, ist 1 ccm $^1/_{10}$-n. KCN-Lsg. = 0,002935 g Ni. Die KCN-Lsg. kann auch gegen eine Ni-Lsg. von bekannter Stärke eingestellt werden.

Die angegebene Methode gibt bei Nickelstahlen, die weder Cu noch Cr enthalten, sehr befriedigende Resultate. Bei Stahlen, die nicht mehr als 0,4% Cu enthalten, erfordert das vorhandene Cu fast genau $^3/_4$ so viel KCN, wie die gleiche Gewichtsmenge Ni. Bei fast allen Cu enthaltenden Nickelstahlen bleibt Cu ungelöst, während Ni in Lsg. geht, wenn man die Probe in einem bedeckten Erlenmeyerkolben mit einem Gemisch aus 25 ccm W. und 5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) behandelt. Die Lsg. wird abgekühlt, das ungelöste Cu abfiltriert und das Filtrat durch Kochen mit etwas überschüssigem H_2O_2 oxydiert. Nach dem Vertreiben des überschüssigen H_2O_2 wird, wenn nötig, konzentriert und weiter wie bei den Cu-freien Nickelstahlen verfahren.

Bei Chrom-Nickelstahlen wird die Probe in der zuerst angegebenen Weise gelöst u. in Sulfat übergeführt. Nachdem in der Kasserole in 40—50 ccm W. gelöst worden ist, erhitzt man zum Sieden und setzt tropfenweise 2—3%ig. $KMnO_4$-Lsg. hinzu, bis ein geringer, bestehenbleibender Nd. von MnO_2 entstanden ist. Die Cr nun als CrO_3 enthaltende Lsg. läßt man vollkommen auf Zimmertemperatur abkühlen, filtriert, konz. Filtrat und Waschwässer im Becherglase auf ca. 60 ccm, setzt Natriumpyrophosphat hinzu und verfährt weiter in der oben angegebenen Weise. *Chrom* kann in derselben Probe, die zur Ni-Best. benutzt werden soll, in der

Digitized by Google

Weise bestimmt werden, daß man die klare, CrO_3 enthaltende Lsg. der Sulfate mit einer genau gewogenen Menge Ferroammoniumsulfat, meist 0,7 g versetzt und das überschüssige $FeSO_4$ mit eingestellter $KMnO_4$-Lsg. titriert. Es empfiehlt sich, einen kleinen Teil des abgewogenen Ferroammoniumsulfats zurückzubehalten, mit $KMnO_4$ bis zum Auftreten der Rosafärbung zu titrieren, dann den Rest des Ferroammoniumsulfats hinzuzusetzen und die Titration unter Verwendung von Kaliumferricyanid als Tüpfelindicator fortzusetzen. Nach der Best. des Chroms erhitzt man die Lsg. wieder zum Sieden, oxydiert Cr durch 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. wieder zu CrO_3, filtriert nach dem Abkühlen die geringe Menge MnO_2 ab und verfährt weiter, als ob Cr nicht bestimmt worden wäre. Wenn mehr als 1 g Ferroammoniumsulfat verwendet worden ist, müssen noch 1—2 g Natriumpyrophosphat mehr als sonst genommen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1116—20. Juli. [24/4.] Ann Arbor. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

E. Pozzi-Escot, *Zum Nachweis und zur Bestimmung von Nickel und Kobalt.* Entgegnung an GROSSMANN (vgl. Chem.-Ztg. **32**. 315; C. **1908**. I. 1740). (Chem.-Ztg. **32**. 804. 22/8. Lima.) BUSCH.

E. Rupp und **F. Lehmann**, *Zur Gehaltsbestimmung von Unguentum Hydrargyri cinereum.* (Vgl. HEYL, Apoth. Ztg. **23**. 126; C. **1908**. I. 1315.) Bei einer Reihe Gehaltsbestst. von Hg-Salbenproben lieferte das von RUPP früher angegebene Rhodantitrationsverfahren (Arch. der Pharm. **244**. 536; C. **1907**. I. 304) durchweg niedrigere Werte als die Extraktionsmethode. Zur Aufklärung dieser Differenzen stellten Vff. Unterss. an, das Resultat derselben ist folgendes: Das Extraktionsverf. des Arzneibuches bei Salben aus reinem Hg ist dem exakten Titrationsverf. gleichwertig; da jedoch vielfach das billigste, metallisch verunreinigte Hg Anwendung zu finden scheint, wird das Arzneibuchverf. nicht selten einen Hg-Gehalt vortäuschen, der tatsächlich nicht vorhanden ist. Eines besonderen Augenmerkes bedürfen Quecksilbersalbe in Kugeln u. Ungt. Hydrarg. cin. in bacill., bei einigen Proben dieser Präparate konnten Vff. titrimetrisch einen sehr ungleichmäßigen Metallgehalt feststellen. (Apoth.-Ztg. **23**. 590—91. 15/8.) HEIDUSCHKA.

T. Stuart Hart, *Quantitative Acetonbestimmung im Harn.* Zur Best. des Acetons und der Acetessigsäure nebeneinander empfiehlt Vf. nachstehendes Verf. Nach FOLIN wird zuerst Aceton bestimmt, dann wird der Harn ca. 5 Min. mit einigen Tropfen Phosphorsäure zum Sieden erhitzt und das entstandene Aceton in der üblichen Weise bestimmt. Als Apparatur dient die von FOLIN empfohlene. Die Resultate sind gut, die Ausführung der Methode erfordert nur $^1/_2$ Stde. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 477—81. Juni. [21/2.] New-York City. Lab. von E. G. JANEWAY.) BRAHM.

Joh. Rühle, *Über den Nachweis von Saponin.* Das Verf. von BRUNNER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **5**. 1197) ist durchaus brauchbar; es bedarf jedoch, um damit zu befriedigen den Ergebnissen zu gelangen, gewisser Vorsichtsmaßregeln. Von Brauselimonaden und ähnlichen Getränken werden 100 ccm, gegebenenfalls nach dem Neutralisieren mit $MgCO_3$, mit 20 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzt und mit 9 ccm bei gewöhnlicher Temp. festem Phenol kräftig wiederholt geschüttelt. Die Phenollsg. wird dann mit etwa 50 ccm W., 100 ccm Ä. und wenn nötig, zur Verminderung der Emulsionsbildung, mit etwa 4 ccm A. geschüttelt. Nach 12—24 Stdn. ist die Emulsionsschicht auf ein höchstens 1—2 mm dünnes Häutchen zwischen den beiden Schichten zurückgegangen, das die saubere Trennung der wss. Saponinlsg. nicht mehr hindert. Der Rückstand dieser wird im Exsiccator getrocknet und je nach seinem Zustande unmittelbar oder nach Reinigung mit

Digitized by Google

Aceton auf Saponin geprüft. Von dextrinhaltigen Fll. werden 100 ccm zunächst auf etwa 20 ccm eingedampft, mit 150 ccm A. (96%ig.) gefällt, nach etwa ½ Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt u. sofort filtriert. Das klare Filtrat wird nach Zusatz von W. entgeistet, auf 100 ccm mit W. aufgefüllt u. weiter wie vorstehend angegeben behandelt. Es gelingt hiernach, 0,02 g Saponin in 100 ccm Fl. nachzuweisen; der Nachweis des Saponins ist erst dann als erbracht anzusehen, wenn, abgesehen vom Schäumen der wss. Lsg. des Rückstands, dieser selbst die Farbenrkk. mit kons. H_2SO_4 (Rosa- bis Rotviolettfärbung) u. mit FRÖHDES Reagens (Blauviolett- bis Grünfärbung) gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 165—71. 1/8. Stettin. Kgl. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

H. Ost und **F. Klein**, *Ameisensäure im Eisessig.* Vff. haben im Eisessig des Handels bis zu 0,5% Ameisensäure nachgewiesen, auch in solchen Prodd., die als rein bezeichnet wurden. Die gewöhnliche Reinheitsprobe für Eg., von dem 5 ccm mit 15 ccm W. verd., 3 ccm einer Permanganatlsg. 1 : 1000 in 15 Min. oder 1 ccm in 10 Min. beim Stehen in der Kälte nicht entfärben soll, zeigt kleinere Mengen Ameisensäure nicht an; auf die Abwesenheit derselben darf erst geschlossen werden, wenn Permanganat binnen 48 Stdn. nicht entfärbt wird. Zur *Best. der Ameisensäure im Eisessig* empfehlen Vff. die Methode von WEGNER (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 427; C. 1903. II. 639), Erhitzen der Probe mit kons. H_2SO_4 u. Auffangen des gebildeten CO über KOH. Außerdem wurden für brauchbar gefunden die Methoden von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie 14. 746; C. 94. I. 356), Titration mit Permanganat in alkal. Lsg. bei Siedehitze, von MACNAIR (Chem. News 55. 229; C. 87. 701), Oxydation, sd., mit Kaliumdichromat u. H_2SO_4; doch ist es nicht ratsam, nach der Zerstörung der Ameisensäure die Essigsäure abzudestillieren und im Destillat zu titrieren, wie MACNAIR angibt, weil dabei eine teilweise Oxydation der Essigsäure schwer zu vermeiden ist, sondern man titriert den Überschuß von Chromsäure mit KJ und Thiosulfat zurück; auch muß man in stark verd. Lsgg. arbeiten und die achtfache Menge der berechneten von Kaliumdichromat anwenden; dann ist nach ½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade die Ameisensäure glatt zu $CO_2 + H_2O$ oxydiert, u. die Essigsäure nicht angegriffen. Schließlich ist auch noch die Methode geeignet, nach der man in verd. Lsg. mit Natriumacetat versetzt, mit überschüss. $HgCl_2$ erwärmt u. dann das gebildete HgCl bestimmt (vgl. SCALA, Gaz. chim. ital. 20. 393; C. 90. II. 566). — Die Beseitigung der Ameisensäure aus dem Eg. ist durch fraktionierte Dest. nicht möglich, anscheinend auch nicht vollständig durch Rektifizieren über Permanganat. Am ehesten dürfte das Krystallisieren des Eg. und Ausschleudern zum Ziele führen. (Chem.-Ztg. 32. 815—16. 26/8. Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

S. P. L. Sörensen und **H. Jessen-Hansen**, *Über Formoltitration stark gefärbter Lösungen.* (Comptes rendus des travaux du Lab. de Carlsberg 7. 58—71. — C. 1908. I. 1213.) ROHA.

Alfredo Pagniello, *Zum Säuregehalt der Mehlsorten. Erwiderung an A. Fachinato.* (Siehe auch nachfolgendes Ref.) Vf. polemisiert gegen FACHINATO (S. 641), er hebt besonders hervor, daß seine Arbeit (Boll. Chim. Farm. 43. 817; C. 1906. I. 565) von andern Gesichtspunkten ausgeht als die FACHINATOs, und daher beide nicht ohne weiteres verglichen werden können. (Boll. Chim. Farm. 47. 402—4. Juni. [8/6.] Venedig.) HEIDUSCHKA.

Annibale Ferraro, *Erklärung* (s. auch vorst. Ref.). Vf. polemisiert gleichfalls gegen FACHINATO u. macht darauf aufmerksam, daß wohl Ähnlichkeit, aber keine

Digitized by Google

völlige Übereinstimmung in den Erklärungen, Schlußfolgerungen u. Resultaten seiner Arbeit (Boll. Chim. Farm. 47. 224; C. 1908. I. 1992) mit denen der Arbeit FACHINATOs besteht. (Boll. Chim. Farm. 47. 404. Juni. [10/6.] Genua.) HEIDUSCHKA.

W. Percy Wilkinson und **Ernst R. C. Peters**, *Eine neue Reaktion zur Unterscheidung von roher und erhitzter Milch, sowie zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch.* (Vgl. ROTHENFUSSER, S. 908.) Die alkoh. Lsg. des essigsauren Benzidins gibt mit aus H_2O_2 freigemachtem O starke Blaufärbung. Es werden 10 ccm der zu prüfenden Milch mit 2 ccm der etwa 4%ig. alkoh. Benzidinlsg., 2 bis 3 Tropfen Essigsäure, genügend um Gerinnung der Milch herbeizuführen, u. 2 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt. Bis 78° und darüber erhitzte Milch gibt keine Blaufärbung. In Mischungen roher mit gekochter Milch geben 15% ersterer noch deutliche Blaufärbung, 10% eine schwächere; 5% sind nicht mehr nachweisbar. Zur *Prüfung auf H_2O_2* wird etwas ungekochte Milch mit der Benzidinlsg. und Essigsäure versetzt und dann die auf H_2O_2 zu prüfende Fl. hinzugegeben; Ggw. von H_2O_2 ist an der entstehenden Blaufärbung zu erkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 172—74. 1/8. [17/3.] Melbourne. Regierungslab. v. Victoria.) RÜHLE.

Wilhelm Morres, *Die Säurebestimmungsmethoden der Milch und die Notwendigkeit ihrer Vereinheitlichung.* Vf. schlägt vor, von den fünf verschiedenen Verff. (SOXHLET, SOXHLET-HENKEL, THÖRNER, SEBELIEN, DORNIC) zur Säurebest. in der Milch, das SOXHLETsche Verf., als das älteste und verbreitetste, als Einheitsverf. zu wählen, mit der Abänderung, daß statt 50 ccm Milch mit $^1/_4$-n. Natronlauge, 20 ccm mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge titriert werden. (Milch-Ztg. 37. 385—86. 15/8. Friedland in Böhmen. Molkereischule.) RÜHLE.

K. Fischer und **W. Schellens**, *Über den Wassergehalt des Schweineschmalzes und anderer Fette.* Vff. haben das Verf. von POLENSKE (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 25. 505; Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 754; C. 1907. II. 172) nachgeprüft u. festgestellt, daß hiernach der Wassergehalt von Schweineschmalz, auch von etwas trübe schmelzenden Handelsschmalzen, sehr genau ermittelt werden kann. Auf Talg ist es nicht ohne weiteres übertragbar, da Talgproben mit dem gleichen Gehalte an W. zum Teil weit voneinander abweichende Trübungstempp. zeigen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 16. 161—65. 1/8. Bentheim. Chem. Lab. der Auslandfleischbeschaustelle.) RÜHLE.

Carlo Grimaldi, *Über den Einfluß der Konservierungsmittel auf die Reichert-Meißl-Zahl der Speisefette.* Veranlaßt durch eine Beobachtung von BEMELMANS (Ztschr. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 13. 492; C. 1907. I. 1592) hat Vf. festgestellt, daß Zusatz von Benzoesäure und Salicylsäure zu Oleomargarin und Cocosfett deren RMZ. erhöht. Bei Zusatz zu Butter bewirkt erstere S. eine Erhöhung der RMZ., letztere eine Erniedrigung, wenn davon mehr als 5‰ vorhanden sind. Diese Veränderungen sind sehr gering, wenn beide SS. nur zum Zwecke der Konservierung hinzugesetzt werden (von ersterer 1—2‰, von letzterer bis etwa 1‰). Eine Verfälschung von Butter mit Oleomargarin und Cocosfett unter Verwendung von Benzoesäure ist leicht durch Feststellung der Acidität nachzuweisen. (Chem.-Ztg. 32. 794. 19/8. Verona.) RÜHLE.

Georg Gregor, *Zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn mit dem Weidenkaffeschen Präzisionsgärungssaccharometer.* Vf. hat den App. (vgl. Chem.-Ztg. 32. 316; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 46. 223; C. 1908. I. 1441) geprüft und hält ihn für die Best. von Zucker im Harn verwendbar, wie auch aus einer beigefügten

Digitized by Google

Tabelle von Analysenresultaten ersichtlich ist. Er empfiehlt, die beigegebene Quecksilbermenge immer vor Ausführung der Vers. abzuwägen, da beim Waschen des App. leicht einige Kügelchen Hg in Verlust geraten. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **46**. 419—20. 8/8. Czernowitz. Chem.-techn. Lab.) BUSCH.

W. Hoffmann, *Über ein neues Prüfungsverfahren von Sterillatgut auf Keimfreiheit.* Damit auch die im Inneren der Katgutfäden sitzenden Keime aufgefunden werden, beläßt man die Proben in einem Erlenmeyerkolben mit seitlicher Öffnung mit 90 ccm 0,5%ig. Sodalsg. 24 Stunden lang bei 55° in Berührung. Nach dieser Zeit wird aus einem auf dem Kolben sitzenden Scheidetrichter eine Mischung von 10 ccm 10%ig. Peptonlsg., 10 ccm W. und 2,4 ccm $^1/_1$-n. HCl zur Sodalsg. zufließen gelassen. Der Kolben kommt dann beliebig lange in den Brutschrank bei 37°. Erlenmeyerkolben u. Scheidetrichter werden mit den erwähnten Lsgg. vor der Beschickung mit Katgut zusammen sterilisiert; die 0,5%ig. Sodalsg. lockert den Faden, ohne das Auskeimen der Sporen zu beeinträchtigen. — Zum Nachweis von anaeroben Bakterien kann man vorteilhaft die PFUHLsche Leberbouillon in derselben Weise verwenden, wie obige Peptonlsg. Von der konzentrierten Leberbouillon läßt man aus dem Scheidetrichter so viel zu dem in 0,5%ig. Sodalsg. aufgeweichten Katgut fließen, bis die geeignete Konzentration der Nährfl. erreicht ist. Man kann diesen Nährboden zur Unters. des Katguts sowohl auf anaerobe, wie aerobe Bakterien verwerten; nur bietet er wegen seiner schwankenden Rk. in der Praxis gewisse Schwierigkeiten. (Desinfektion **1**. 2—12. Juli. Berlin. Hyg. Chem. Lab. d. Kaiser Wilhelmsakad. f. d. militärärztl. Bildungsw.) PROSKAUER.

Paolo Fiora, *Schnelle Wertbestimmung der Sublimatpastillen, der Jodkalium- und Jodnatriumwürfel des Handels.* Zur Lsg. der zu untersuchenden $HgCl_2$-Pastille zu 1 g gibt man 1,223 g KJ, es darf im Filtrat mit 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. kein Nd. entstehen. Bei Zulassung einer unteren Grenze von 0,05 g sind 1,162 g KJ zu nehmen. — Die Lsg. von zu untersuchenden KJ-Würfeln zu 1 g wird mit 0,816 g $HgCl_2$ versetzt und das Filtrat mit sehr verd. KJ-Lsg. geprüft, bei einer unteren Fehlergrenze von 0,05 g sind 0,776 g $HgCl_2$ nötig. Für NaJ-Würfel sind 0,904, bezw. 0,859 g $HgCl_2$ erforderlich. (Boll. Chim. Farm. **47**. 401—2. Juni; Giorn. Farm. Chim. **57**. 289—90. Juli. [April.] Turin. 3. Apotheke d. Alleanza Coop.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

H. Noll, *Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilicate.* Die von GANS zur Enthärtung, bezw. Entmanganierung von W. empfohlenen künstlichen Zeolithe (Jahrb. d. K. preuß. geol. Landesanst. u. Bergakad. **1905**. 179; **1906**. 63; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1907**. 206. 931; Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**. 103; Ztschr. f. prakt. Geologie **15**. 153; C. **1906**. II. 1731; **1907**. I. 852. 1644; II. 363. 1664), von J. D. RIEDEL als „*Permutit*“ in den Handel gebracht, untersuchte Vf. auf ihr Verhalten gegenüber manganhaltigen WW. und künstlichen Manganlsgg. Als Hauptresultate sind folgende anzuführen: Das Permutit ist wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit für die Beseitigung des Mangans aus dem W. sehr geeignet. Die gefundenen Nachteile, wie Löslichkeit des Permutits in W., seine Umsetzung durch CO_2 und der daraus entstehende Materialverlust dürften kaum imstande sein, seine Verwendbarkeit für die Technik auszuschließen. — Die für den ersten Filtervers. verwandte Permutitmenge betrug 1096 g, nach Beendigung der Filtration mit manganhaltigen WW. und Lsgg. enthielt der Permutit im Durchschnitt 1,96% Mn, in der oberen Schicht — $^1/_4$ der

Digitized by Google

Permutitmenge — 4,1% und in der unteren Schicht 1,3%. Beim Nachlassen eines Filters würde also wohl nur die obere Schicht erneuert zu werden brauchen. — Die Verss. haben ferner gezeigt, daß ein Filter unbrauchbar wird, wenn der Mn-Gehalt auf 2% gestiegen ist. 6750 kg Permutit sind imstande, ca. 135 kg Mn aufzunehmen. Bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 400 mm pro Stunde würde ein Filter von 100 qm Oberfläche in 24 Stdn. 960 cbm W. liefern, so daß bei einem Mangangehalt von 0,1 mg Mn_3O_4 im Liter das Filter 140,6, bei 0,5 mg Mn_3O_4 28,1 und bei 1 mg Mn_3O_4 im Liter 14 Tage gebrauchsfähig sein würde. 1 cbm W. würde sich bei Permutitbehandlung durchschnittlich um 0,17 Pf. verteuern.

Vf. empfiehlt, die *Regeneration des Permutits* mit möglichst konz. Salzlsgg. bei möglichst schneller Filtration zu bewirken, und dieselbe nur so weit auszudehnen, bis die Abflüsse nur noch einige mg Mn im Liter aufweisen. Für in den Handel gebrachte Waren müßte bezüglich der Aufnahmefähigkeit an Mn, d. h. des Nutzwertes, u. bezüglich der Löslichkeit bei den jeweiligen WW. ein gewisse Garantie gegeben werden.

Ein neuerdings hergestelltes Präparat soll an dest. W., das keine Elektrolyte enthält, geringe Mengen Alkalität u. Silicat (letzteres in kolloidaler Lsg.) abgeben, aber nicht oder nur die geringsten Spuren an W. mit geringen Mengen Salzen, wie sie jedes Fluß- u. Grundwasser enthält. Diese Angabe konnte Vf. nicht völlig bestätigen. (Gesundheitsingen. **31**. 533—39. 22/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

A. Frank, *Über Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium und von Kraftgas aus Torf.* (Vortrag vor dem Verein deutscher Chemiker.) Redner führte mit Unterstützung von MOND und CARO die Vergasung von ungeformtem, nassem Torf mit 40—50% W., 1,05% N (berechnet auf Trockensubstanz) und 3% Asche durch. Es wurden aus 1000 kg trockener Torfmasse bis zu 2800 cbm *Gas* erhalten von 17,4—18,8 Vol.-% CO_2, 9,4—11% CO, 22,4—25,6% H, 2,4—3,6% Methan, 42,6 bis 46,6% N und Spuren von O, also totale brennbare Bestandteile 36—39%. Heizwert pro cbm durchschnittlich 1400 Cal. Torf mit 65—70% W. gab Gas von höherem CO_2-Gehalt und höherem Volumen, aber eine Totalmenge der brennbaren Bestandteile von nur 28,6 Vol.-%. Pro effektive Pferdekraft waren 2,4 cbm des Gases notwendig. Es kann mit einer Ausbeute von 1000 Nutzpferdekraftstunden für die Tonne trockenen Torfes gerechnet werden. — Bei der Vergasung der gesamten organischen Torfsubstanz in einem Gemisch von Luft u. überhitztem Wasserdampf findet eine weitgehende Hydrolyse der wohl aus dem Pflanzeneiweiß entstandenen N-haltigen Prodd. der Torfmasse statt, wobei 77—80% des N-Gehaltes als *Ammoniumsulfat* im Schwefelsäureskrubber erhalten werden. Torf mit 1,05% N ergab bis zu 40 kg $(NH_4)_2SO_4$ auf die Tonne. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1597—1600. 24/7. [12/6.* 9/6.] Jena.)
BLOCH.

J. Hirschwald, *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit.* Die Unters. ergab, daß die Verwitterung der Bausteine im allgemeinen nicht auf der chemischen Wrkg. der Atmosphärilien beruht, welche sich erst in geologischen Zeiträumen bemerkbar macht, sondern daß namentlich die strukturellen und physikalischen Eigenschaften in Frage kommen. Nur einzelne schädliche Gemengteile, wie Pyrit, eisenreiche, in SS. leicht zersetzbare Gläser in Basalten oder Trachyten etc. können chemisch nachgewiesen werden, lassen sich aber meist auch bei der unerläßlichen mkr. Prüfung auffinden. (Ztschr. f. prakt. Geologie **16**. 257 bis 264. 18/7.)
ETZOLD.

B. Neumann, *Das Metallhüttenwesen im Jahre 1907.* Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1789—98. 21/8. [5/6.] 1835—42. 28/8. Darmstadt.)
BUSCH.

Digitized by Google

E. Ruland-Klein, *Über moderne Aufbereitung von Kohle und Erzen.* Eine Beschreibung der modernsten, zur Sortierung der Kohlen und Erze verwendeten Maschinen mit Angaben über ihre Größe und Leistungsfähigkeit. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**. 365—70. 25/7. 384—89. 1/8. Marchegg.) ETZOLD.

William Augustus Tilden, *Das Rosten des Eisens.* Bei Verss. über das *Rosten des Eisens* wurde festgestellt, daß Sauerstoff oder Luft allein neben flüssigem W. für den Prozeß nötig sind, doch fördert anwesendes CO_2 die Rk. Bei Abwesenheit von O greift W. Eisen ebenfalls langsam an, wobei blaue Häutchen gebildet werden, die wahrscheinlich Ferrohydroxyd sind, da sie bei Zutritt von O in braunen Rost übergehen; es ist aber bemerkenswert, daß auch sehr alte Rostproben stets noch Ferroeisen enthalten. In erster Linie ist das Rosten auf einen elektrolytischen Vorgang zurückzuführen, der gewöhnlich durch die anwesende CO_2 und Beimengungen des technischen Eisens ermöglicht und dann durch die depolarisierende Wrkg. der Rostschicht gefördert wird. Über das Rosten des reinen Eisens ist noch gar nichts bekannt. Durch diese Unterss. wurden die Resultate von WALKER, CEDERHOLM und BENT (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1251; C. **1907**. II. 1762) im wesentlichen bestätigt. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 169. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1356—64. Juli. London. Royal College of Science.) FRANK.

A. Schmid, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen.* Polemik gegen GEILENKIRCHEN, S. 834. Die Theorie für das HÉROULTsche Verf. ist niemals auf den KJELLINschen Ofen übertragbar. Von großer Wichtigkeit scheint die Art des zugeschlagenen Erzes zu sein, die direkte Entschwefelung wurde nur beim Arbeiten mit Hämatit, Fe_2O_3, nicht beim Frischen mit Magnetit, Fe_3O_4, beobachtet. (Stahl u. Eisen **28**. 1179—80. 12/8. [Juli.] Zürich.) BLOCH.

Th. Geilenkirchen, *Beitrag zur Entschwefelung des Eisens im Kjellinschen Induktionsofen.* Duplik gegen A. SCHMID (vgl. das vorsteh. Ref.). (Stahl u. Eisen **28**. 1180. 12/8. Remscheid.) BLOCH.

B. Bock, *Die Bedeutung des Fluors in Emailleglässern.* Zur Darst. von Emaille, insbesondere weißgetrübter, verwendet man mit Vorliebe Fluor- und Kieselfluorverbb., z. B. Flußspat, Fluoraluminium oder Fluornatrium, Kieselfluornatrium und *Kryolith*. Letzterer kommt oft nachgeahmt als rein mechanisches ungleichmäßiges Gemenge von Kieselfluornatrium und Tonerde in den Handel. Derartige Gemenge lassen sich sofort erkennen, wenn man eine Probe in viel destilliertem W. stark und anhaltend kocht, vom Rückstande (Al_2O_3 u. SiO_2) abfiltriert u. mit kochender $BaCl_2$-Lsg. fällt. Ein leicht irisierender, unl. Nd. von $BaSiF_6$ zeigt das Gemenge an. — Nach den Erfahrungen und Verss. des Vfs. übt das Fluor selbst entgegen der Annahme der meisten Fachleute auf die mehr oder minder große Dichtigkeit der Glastrübung überhaupt keine Wrkg. aus, seine Bedeutung liegt einzig darin, daß infolge des niedrigen Schmelzpunktes und der Dünnflüssigkeit seiner Salze der Schmelzpunkt des gesamten Massesatzes herabgesetzt wird. Schon bald nach dem Schmelzen der Masse verflüchtigt sich das F mit dem Si der SiO_2 als SiF_4 nach $2Na_2SiF_6 + SiO_2 = 3SiF_4 + 2Na_2O$. Die übrig bleibenden Basen verbinden sich dann mit der Kiesel- u. Borsäure. Je inniger und homogener das Materialgemisch war, desto schneller erfolgt die Schmelzung und Umsetzung, in einem tadellos durchgeschmolzenen Salze darf kein F mehr vorhanden sein. Deshalb hat es natürlich keinen Einfluß auf eine beständige Trübung des Glases. Diese wird bei ungiftigen und keine phosphorsauren Verbb. enthaltenden Gläsern nur durch Tonerde oder eine Silicierungsstufe derselben hervorgebracht. — Die die Fluorgase ent-

Digitized by Google

führenden Schornsteine müssen möglichst hoch und weit ab von Wohnhäusern gelegen sein. Der Vf. empfiehlt das Auffangen dieser Gase in W. zu verd. Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Umsetzung mit Kochsalz zu Kieselfluornatrium. (Chem.-Ztg. **32**. 730—31. 1/8. Cradley Heath.) BLOCH.

Punchanan Neogi, *Die Reduktion von Fehlingscher Lösung zu metallischem Kupfer, ein Verfahren zum Niederschlagen glänzender, spiegelähnlicher Kupferschichten auf Glasgefäßen.* Man gießt Kupfersulfatlsg. in das zu verkupfernde, gereinigte Glasgefäß und fügt so viel alkal. Tartratlsg. hinzu, daß das $Cu(OH)_2$ gerade verschwindet, ein Überschuß ist zu vermeiden. Dann fügt man kons. Formaldehyd hinzu, neigt das Gefäß auf eine Seite und erhitzt hier, bis ein kleiner, glänzender Nd. auf dem Glase entsteht. Hierauf dreht man das Glas, worauf die Abscheidung des Kupfers auf der Glasfläche von selbst erfolgt. Ob die Reduktion in zwei Stufen, zuerst B. von Cuprosalz u. dann Abscheidung von Cu, erfolgt, vermochte Vf. nicht zu entscheiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 213—15. 15/7. [15/6.] Rajshahi, Indien. Rajshahi College.) MEUSSER.

H. Masing, *Über die Zusammensetzung der Dämpfe aus Äthylalkohol-Wasser-Gemischen.* Der Vf. verdampfte die Gemische unter normalem Druck und parallel dazu im Vakuum, einige sogar unter vier verschiedenen Drucken; er prüfte auch den Einfluß des Druckes auf die Flüchtigkeit verschiedener Beimengungen des Spiritus. Danach erwiesen sich die ursprünglichen Werte der GRÖHNINGschen Tabelle für die Zus. des Dampfes als zu hoch, die Bestst. von SOREL als zu niedrig, der Wirklichkeit am nächsten kommen die Werte von BLACHER in HAUSBRANDS Buch: „Wirkungsweise der Destillierapparate", 2. Auflage. Für die Gemische mit einem Gehalt bis 94 Vol.-% A. wurden alle Flüssigkeitsquantitäten nach Gewicht, über 94 Vol.-% nach dem Volumen, die Zus. der Gemische nach dem spez. Gewicht bestimmt:

Zus. d. Gemische (= Vol.-%)	Zusammensetzung des Destillats bei einem Druck von			
	760 mm	400 mm	220 mm	40 mm
33,36 (40)	71,85 (78,56)	72,56 (79,18)	73,39 (79, 9)	75,26 (81,51)
52,14 (60)	75,91 (82,07)	76,38 (82,46)	76,87 (82,88)	78,18 (83,98)
73,50 (80)	83,00 (87, 9)	—	—	84,13 (88, 8)
85,66 (90)	88,00 (91, 8)	88,26 (92, 0)	88,53 (92, 2)	89,06 (92, 6)
88,26 (92)	89,81 (93,15)	—	—	90,70 (93, 8)
90,98 (94)	91,68 (94, 5)	91,89 (94,65)	92,03 (94,75)	92,39 (95)
93,83 (96)	94,04 (96,15)	—	—	94,57 (96, 5)
96,82 (98)	96,73 (97,94)	—	—	97,05 (98,15)

Die Flüchtigkeit des A. wächst mit abnehmendem Druck; die relative Flüchtigkeitszunahme ist für die alkoholreichsten Gemische am größten. Das bei 40 mm mit konstanter Zus. sd. Gemisch ist dem absol. A. um ungefähr 2 Vol.-% näher gerückt als das unter normalem Druck sd. Gemisch. Bei Abnahme des Druckes bis 400 mm ist die Zunahme der Flüchtigkeit sehr gering, bei weiterer Verminderung des Druckes wächst sie immer schneller. — Bei Abnahme des Druckes bis 400 mm war bei den Gemischen von 90 und 94 Vol.-% A. für Acetaldehyd, Äthylacetat u. Amylalkohol kein Unterschied in der Flüchtigkeit festzustellen. Bei 40 mm Druck hatte sich die Flüchtigkeit des Amylalkohols und Äthylacetats erheblich im Sinne einer erhöhten Rektifikationsfähigkeit des Spiritus geändert, die des Amylalkohols

Digitized by Google

hatte abgenommen, die des Äthylacetats zugenommen, für Acetaldehyd wurden keine sicheren Werte erhalten. (Chem.-Ztg. **32**. 745. 5/8. St. Petersburg.) BLOCH.

E. J. Constam und **E. A. Kolbe**, *Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen. II.* (I. vergl. CONSTAM, SCHLÄPFER, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**. 741; C. **1906**. II. 1222.) Die Vff. studierten elf verschiedene Steinkohlen aus Nord-, Mittel- u. Südfrankreich, eine spanische Kohle aus den Pyrenäen, sowie einen französischen Lignit in bezug auf den Verlauf der Entgasung und die Zus. und Verbrennungswärmen der Entgasungsprodd. Sie verfuhren wie früher, löschten jedoch den nach der Entgasung verbleibenden Koks nicht mit W. ab, sondern brachten das Schiffchen mit dem glühenden Koks in eine leere Eisenretorte die rasch luftdicht verschlossen wurde, weswegen der Wassergehalt des Retortenkoks ausschließlich nachträglich aufgenommene hygroskopische Feuchtigkeit ist, Das Gaswasser wurde soweit wie möglich abgegossen u. der Teer in einer Porzellanschale über P_2O_5 im Exsiccator getrocknet. Die Trennung des Teers von W. über P_2O_5 ist nicht vollständig, bei der Analyse wurde der H-Gehalt des Teers deshalb um 0,4—0,5% (entsprechend einem Wassergehalt von ca. 4%) zu hoch gefunden.

Die Verss. ergaben mit BUNTE und SAINTE-CLAIRE-DEVILLE die Regel, daß je höher der O-Gehalt der brennbaren Substanz, um so größer die Gewichtsausbeute an flüchtigen Bestandteilen u. um so geringer die Menge des Koks u. desto höher der Wassergehalt der lufttrocknen Kohle ist. Die Menge des verbleibenden Koks betrug 50,6—97,5% der brennbaren Substanz, die Teerausbeute 1,1—7,1%, in einem Falle 8,1%, die D. der Teere 1,178—1,232; die Peche (Ausbeute 0,55—2,88% der Kohlen) zeigten F. 106—129°, ihre D. war 1,252—1,271; der höchste Wert des Gasvolumens 329 l aus 1 kg *Kohle*, das Minimum an Gas zeigte ein Anthrazit (82 l), die höchsten DD. der Gase betrugen 0,5955 u. 0,5432, die Gasausbeuten liegen innerhalb 3,35—25,6%. Die Gasentw. während der ersten 10 Min. ist um so größer, je mehr flüchtige Bestandteile die destillierte Kohle enthält, sie wird um so langsamer, je mehr sich die Kohlen der Zus. der Schmiedekohlen nähern. 25 Min. nach Beginn der Entgasung war die Hauptmenge des Gases bereits ausgetrieben. Die Verbrennungswärmen und Heizwerte für Koks und seine brennbare Substanz zeigten sich wieder (vgl. CONSTAM, SCHLÄPFER) unabhängig von der chemischen Zus. der Kohlensubstanz und sind hauptsächlich bedingt durch die Temp. und Dauer der völligen Entgasung. Die mittlere Zus. der brennbaren Substanz beträgt C 96,50%, H 0,84%, O 0,44%, N 1,23%, S 0,99%, das Mittel der Verbrennungswärmen 8035 Cal. Koks aus Pyrenäenkohle zeigte eine Abweichung im C-Gehalt infolge eines abnorm hohen Gehalts an S. Mit zunehmendem Gehalt der Kohlen an fixen Bestandteilen nimmt der C-Gehalt der *Peche* zu, der Gehalt der Kohlen an O + N und an S spiegelt sich in den Pechen wieder. Zwischen dem C-Gehalt der Peche und ihren Verbrennungswärmen besteht ein Parallelismus. Mit steigendem Gehalt der Kohlen an fixen Bestandteilen nimmt der C-Gehalt u. die Verbrennungswärme der wasser- und aschefreien *Teere* zu. S-reiche Kohlen geben S-reiche Teere. Je größer die Gasausbeute einer Steinkohle ist, umso größer ist in dem erhaltenen Gase die Menge der CO_2, der schweren Kohlenwasserstoffe, des Kohlenoxyds und des Methans und um so höher das spez. Gewicht, um so niedriger der H-Gehalt und im allgemeinen (mit Ausnahmen) die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Gases. Die Bilanz der Deststt. ergibt einen mittleren Wärmeverlust von 4,4%, bei Weglassung zweier Braunkohlen einen solchen von 3,90%. Mit Zunahme des Gehalts der Reinkohle an fixen Bestandteilen steigt der Heizwert der Kohlen bis zu einem Maximum (bei Kohlen mit ungefähr 18—22% flüchtigen Bestandteilen). Die Heizwerte der wasser- u. aschenfreien Magerkohlen sind niedriger als die der genannten ¾ fetten und Fettkohlen, diejenigen der Anthrazite sind wieder die

Digitized by Google

maximalen. Die Heizwerte der erhaltenen Teere und Peche weisen pro g keine großen Unterschiede auf, die ihnen entsprechenden Wärmeanteile nehmen mit zunehmendem Koksgehalte der Kohlen ab.

Entgegen GOUTAL läßt sich zurzeit eine für alle Kohlengattungen brauchbare Formel zur Berechnung der Verbrennungswärme und des Heizwertes aus der Immediatanalyse deshalb nicht aufstellen, weil keine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Zus. der flüchtigen Bestandteile von Kohlen aus ihrer Verbrennungswärme zu existieren scheint. Besonders bei langflammigen, jüngeren Steinkohlen (Saarkohlen) schwankt die Zus. der flüchtigen Bestandteile von Proben mit genau gleichem Gehalt an letzteren bedeutend, u. dementsprechend ergeben sich für den auf calorimetrischem Wege gefundenen Heizwert Unterschiede bis zu 300 und 400 WE. Dagegen gibt die modifizierte DULONGsche Formel (Deutsche Verbandsformel) für Steinkohlen in fast allen Fällen Werte, die den calorimetrisch gefundenen sehr nahe kommen. Die bei der Verbrennung von Anthraziten entwickelte Wärmemenge rührt zum weitaus größten Teil von der Verbrennungswärme des fixen C her, während bei den $^3/_4$ fetten Kohlen ein erheblicherer Teil von den flüchtigen Bestandteilen geliefert wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung **51**. 669—73. 25/7. 693—99. 1/8. Eidg. Prüfungsanst. f. Brennstoffe. Zürich.) BLOCH.

Ossian Aschan, *Petrolsäuren oder Naphthensäuren?* Gegenüber dem Vorschlag von F. SCHULZ, S. 451, hält es der Vf. für angezeigt, den Klassennamen „Naphthensäuren" für die gesättigten Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ beizubehalten. Die Bezeichnung „Petrolsäuren" könnte man als Kollektivname für sämtliche in den Erdölen vorkommende SS. gebrauchen (außer Naphthensäuren, Fettsäuren und komplizierte SS., di- und polycyclische Carbonsäuren der entsprechenden KW-stoffe, besonders in einigen den galizischen ähnlichen Rohölen). Weiter verbreitet sich der Vf. über die Wrkg. der H_2SO_4 auf die Rohdestillate. Keinesfalls darf man annehmen, daß durch sie die Seitenketten in den Molekeln der Naphthene zu Carboxylen oxydiert, bezw. abgebaut werden. (Chem.-Ztg. **32**. 729. 1/8. Helsingfors.) BLOCH.

Victor Joseph Kuess, *Verfahren zur Verseifung von Petroleum und anderen Mineralölen und Umwandlung des erhaltenen Produktes je nach seinen verschiedenen Anwendungszwecken.* Nach diesem patentierten Verf. von Vf. werden 10 kg eines verseifbaren tierischen und 10 kg eines verseifbaren pflanzlichen Fettes zusammen geschm. und in 100 l Petroleum von etwa 82 kg Gewicht gegeben. Man gießt darauf eine warm bereitete Lsg. von 9 kg käuflichem KOH in 12 l W. in das Petroleumfettgemisch, rührt $^1/_2$—1 Stde. bis zur beginnenden Verseifung der Fette und fügt Borsäure oder ein anderes Borderivat (im Verhältnis von etwa 3 kg zu 100 l des zu behandelnden Petroleums) hinzu, die man vorher in 12 l sd. W. behufs Lsg. etwa der Hälfte der Borsäure gekocht hat. Man rührt das Gemisch gut um und läßt 2—3 Tage ruhig stehen. Das Gemisch wird allmählich fest und wird dann behufs Überführung in Seife gekocht. Vf. macht noch genaue Angaben, wie man am besten dieses feste Petroleum in Haus-, technische, bezw. Toilettenseife verwandeln kann. (Les Corps Gras industriels **35**. 35—37. 15/8.) ROTH-Cöthen.

Adam Teodorowicz, *Über die Verwendung der galizischen Petroleumöle zur Herstellung des carburierten Wassergases.* Der Vf. schildert die Produktionsverhältnisse an galizischen Ölen und die Resultate, die in LEMBERG mit der Naphthawassergasanlage erzielt wurden. Das erzeugte carburierte Gas wird gemeinschaftlich mit dem Steinkohlengas gereinigt, wodurch Naphthalinverstopfungen verschwunden sind. Die verwendeten Gasöle (Blauöle) hatten D. 0,878—0,885, Viscosität (20°) 1,646—3,1543, Entflammpunkt 48—130°, Entzündungspunkt 98—154°,

Digitized by Google

Heizwert 10473—10685, C 86,26—86,96%, H 12,52—12,76%, O + S + N 0,38 bis 1,14%, bei der fraktionierten Dest. bis 360° ergeben sich 86,79—95,3% Destillat. Pro 1000 cbm erzeugtes Gas (760 mm u. 0°) war zu konstatieren ein Koksverbrauch von 670,7, bezw. 643,3 kg, ein Ölverbrauch von 448,3, bezw. 458,6 kg, Leuchtkraft des Gases 18,49, bezw. 19,39 HK, unterer Heizwert 5069, bezw. 5129,3 Cal., Zus. in Vol.-%: CO_2 4,60 und 4,34, C_mH_n 9,25 und 9,81, O 0,30 u. 0,38, CO 31,20 und 31,44, CH_4 17,95 u. 17,50, H 31,71 u. 32,88, N 4,99 u. 3,65. Die galizischen Gasöle müssen also in bezug auf Heizkraft, Gasergiebigkeit u. Reinheit zu den besten Gaserzeugungsstoffen gezählt werden. Das ungereinigte carburierte Wassergas enthält 19—20 g S in 100 cbm, also viel weniger als das bestgereinigte Steinkohlengas. Jetzt wird gemeinschaftlich mit dem Gasöl Rohöl (1 : 1) zur Darst. des Gases verwendet. Der Verbrauch ist nur unbedeutend höher als bei Gasöl, der im Gas enthaltene S ist größer als bei alleiniger Verwendung von Gasöl. Durch das W. des Rohöles werden die Gittersteine des Carburators gesprengt, und es findet bei Rohöl eine Graphitausscheidung im Carburator statt. Der Vf. empfiehlt, ein entbenziniertes und möglichst wasserfreies Rohöl oder eine Mischung mit den Gasölen zu verwenden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 673—77. 25/7. [29/5.*] Städt. Gasanstalt Lemberg-Wien.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 201233 vom 13/2. 1906. [5/9. 1908].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern aus Cellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Säureanhydriden in Gegenwart von Mineralsäuren.* Das Verfahren zur Darst. von *Celluloseestern* aus *Cellulose* oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodd. durch Einw. von Säureanhydriden in Ggw. von Mineralsäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. in Ggw. von flüchtigen einbasischen Mineralsäuren oder deren Gemischen unter Erwärmen durchführt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylcellulose* unter Anwendung von Salzsäure oder Salpetersäure als Katalysator, u. zwar in Ggw. von Lg. bei 70°. Die Menge der S. entspricht 0,1—0,3 Gewichtsteilen der angewendeten Cellulose. Man gewinnt Lggg., die beim Eindunsten säurefreies, haltbares Celluloseacetat hinterlassen.

Kl. 12o. Nr. 201369 vom 21/12. 1906. [5/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173240 vom 11/2. 1905; vgl. C. **1906**. II. 1093.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.* Im Patent 173240 wurde ein Verfahren zur Darst. von neutralen Säureestern aus Santelöl beschrieben, welche vor den bereits früher bekannten Estern, nämlich dem Acetat und dem sauren Phthalat, den Vorzug haben, die Schleimhäute nicht zu reizen. Es wurde nun bei weiterer Ausbildung des Verf. gefunden, daß an Stelle der im Hauptpat. neben den einbasischen aromatischen SS. angewandten Kohlensäure oder der nach dem Pat. 193960 (C. **1908**. I. 1113) benutzten Camphersäure auch andere mehrbasische organische oder anorganische SS. verwendet werden können, vorausgesetzt, daß die Esterifizierung bis zu neutralen Estern durchgeführt u. nicht auf der Stufe der sauren Ester belassen wird. Die Darst. der neutralen mehrbasischen Ester geschieht am besten mittels der Chloride oder Ester der mehrbasischen Säuren: *Bernsteinsäuresantalolester*, aus *Santelöl* durch Einw. von Bernsteinsäurechlorid oder von *Bernsteinsäurephenylester*, ist eine fast geschmack-

Digitized by Google

und geruchlose Fl. — *Phosphorsäuresantalolester*, aus *Santelöl* u. *Triphenylphosphat*, ist dickflüssig und geschmackfrei. Erwähnt ist noch die Darst. der Santalolester von Phthalsäure, Citronensäure und Methylencitronensäure.

Kl. 12o. Nr. 201436 vom 12/1. 1907. [5/9. 1908].

Stolle & Kopke, Rumburg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung eines in kochendem Wasser unlöslichen Präparats aus Stärke und Formaldehyd.* Das Verfahren zur Herst. eines in kochendem W. unl. Präparats aus *Stärke* und *Formaldehyd* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd bei niederer Temperatur u. in Ggw. einer S. mittlerer Konzentration auf Stärke einwirken läßt. Das Korn der so gewonnenen *Formalinstärke* ist chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber äußerst beständig. In kochendem W. behält es seine Gestalt bei; unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt es sich wohl gequollen, jedoch nicht zerplatzt. Charakteristisch ist ferner, daß es auch von Natronlauge beliebiger Konzentration, Chlormagnesiumlauge, Chlorcalciumlauge etc. nicht aufgeschlossen wird. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sich das Prod. wesentlich von den bekannten, bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen, welche sich alle in h. W. lösen u. von SS., Alkalien und Lösungen hygroskopischer Salze verändert werden. Das Prod. kann auf verschiedenen Gebieten der Industrie Verwendung finden, beispielsweise als Füllmittel für plastische Massen, für spezielle Appreturen, in der Papierfabrikation etc.

Kl. 12p. Nr. 201324 vom 27/9. 1907. [4/9. 1908].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Thebainderivats.* Behandelt man die *Thebainsalze* in saurer oder neutraler wss. Lsg. mit *Ozon*, so entsteht als Hauptprod. eine neue, um zwei Sauerstoffatome reichere Verb. Die durch Ozon hervorgerufene Veränderung läßt sich leicht daran erkennen, daß aus der wss. Lsg. des Thebainchlorhydrats nach der Ozonisierung mit Soda ein Nd. erhalten wird, der im Gegensatz zum Thebain in Natronlauge l. ist. Die *Verb.* $C_{19}H_{21}O_5N$ krystallisiert aus Ä. in glänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, F. 125—126°; l. in 50 Tln. W.; sll. in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Essigester. Bei der Einw. von Ozon auf Thebain erleidet einer der Benzolkerne des Phenanthrenrestes Aufspaltung, während der Stickstoff im Seitenring tertiär gebunden bleibt. Ein Sauerstoffatom des neuen Körpers muß doppelt an Kohlenstoff gebunden sein, da die Umsetzung mit Semicarbazid ein Monosemicarbazon in nahezu quantitativer Ausbeute liefert. Bei der Einw. von Natronlauge auf das Thebainderivat erfolgt Verseifung des Methylesters einer S. Hiernach kann die Formel $C_{19}H_{21}NO_5$ wahrscheinlich weiter aufgelöst werden in: $C_{15}H_{15}NO(\cdot COOCH_3)\cdot(OCH_3)\cdot(CO)$. Auch andere Morphinalkaloide (*Morphin*, *Codein*) sowie mehrere ihrer Umwandlungsprodd. werden durch Ozon in analoger Weise verändert wie das Thebain. Das neue Thebainderivat soll als Ersatz für Morphin und Codein Verwendung finden. Das salzsaure Salz besitzt qualitativ in seinen Wrkgg. ganz auffallende Ähnlichkeit mit Morphin u. Codein; quantitativ steht es an Stärke der Wrkg. nicht hinter Morphin zurück.

Kl. 12p. Nr. 201370 vom 27/11. 1906. [4/9. 1908].

Julius Gnezda, Zagreb, Österr.-Ung., *Verfahren zur Darstellung von Arseneiweißverbindungen, welche neben Arsen Phosphor- oder Schwefelsäurereste in fester Bindung enthalten.* Das Verf. betrifft die Darst. von Arseneiweißverbb., die neben dem Arsen Phosphor- oder Schwefelsäurereste im Molekül des betreffenden Eiweißkörpers in fester Bindung enthalten. Es besteht darin, daß man *Eiweißstoffe*, wie *Albumin*, *Casein*, *Pflanzeneiweiß*, *Leim*, *Pepton*, *Albumosen* oder *Fibrin*, für sich oder in Ggw. eines indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit den ver-

Digitized by Google

schiedenen Phosphor- oder Schwefelsäuren, bezw. den Anhydriden oder Halogeniden der Phosphor- oder Schwefelsäure und alsdann mit den Trihalogeniden des *Arsens* behandelt, die überschüssigen Säureanhydride oder Säurehalogenide und etwa nicht in Rk. getretenes *Arsenhalogenid* mit W. zerlegt und den ausgefallenen Nd. so lange mit W. auswäscht, bis im Waschwasser keine freien SS. mehr nachgewiesen werden können. Die neuen Verbb. sind verhältnismäßig ungiftig und insofern therapeutisch wertvoll, als die Wrkg. des organisch gebundenen Arsens im menschlichen Organismus durch die gleichzeitige Anwesenheit der Säurereste gesteigert wird. Die Prodd. sind halogenfrei, wasserunl. und das in ihnen enthaltene Arsen u. der Rest der verschiedenen Phosphorsäuren, bezw. verschiedenen Schwefelsäuren ist erst nach vollständiger Oxydation und Veraschung der Substanz nachweisbar. Sie sollen bei krebsartigen Erkrankungen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. **201371** vom 6/11. 1907. [5/9. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Schwefel in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten.* Nach dem im Pat. 164664 (C. **1905**. II. 1754) beschriebenen Verf. gewinnt man Schwefel in kolloidaler Form, indem man Schwefel nach bekannten, auf nassem Wege stattfindenden Rkk. bei Ggw. von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodd. aus seinen Verbb. abscheidet, die erhaltene Lsg. gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse eindunstet oder aus der Lsg. den kolloidalen Schwefel mit SS. fällt, auswäscht, mit Alkali wieder in Lsg. bringt u., gegebenenfalls wieder nach erfolgter Dialyse, eindunstet oder mit Eiweißfällungsmitteln, wie A., einem Gemisch aus A. und Ä. oder Aceton, fällt. Es wurde nun gefunden, daß man den *Schwefel* außer auf chemischem auch auf physikalischem Wege in kolloidalen Zustand überführen kann. Man hat dann nicht nötig, erst Verbb. des Schwefels herzustellen u. diese bei Ggw. von Eiweißkörpern zu zersetzen; man löst vielmehr Schwefel in geeigneten physikalischen Lösungsmitteln auf u. bringt ihn bei Ggw. von *Eiweißkörpern*, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- u. Abbauprodd. wieder zur Abscheidung. Die Abscheidung wird z. B. bewirkt, indem man die Lsg. mit wss. Eiweißlsg. verd., oder indem man das Lösungsmittel bei Ggw. von Eiweißkörpern entweder durch Dialyse oder durch Zers. entfernt. Die so erhaltenen Präparate eignen sich infolge ihrer Wasserlöslichkeit zur therapeutischen Verwendung, z. B. können sie vorteilhaft bei Hautkrankheiten an Stelle des unl. Schwefels benutzt werden. Die Präparate enthalten ungefähr 80—90% Schwefel in kolloidaler Form neben 10—20% Eiweißstoffen; sie lösen sich in W., physiologischer Kochsalzlsg., Blut und in Serum und sind unl. in Schwefelkohlenstoff, Bzl., Petroläther, Bzn., Glycerin. Sie lassen sich mit Seifen und Fetten zu gut einreibbaren Salben verarbeiten. Die wss. Lsg. wird durch SS. und durch Schwermetallsalze gefällt.

Kl. 12q. Nr. **201325** vom 9/5. 1907. [5/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren.* Der allgemeinen Verwendung der Acylsalicylsäuren (Acidylsalicylsäuren) in der Therapie ist ihr ausgesprochen saurer Geschmack und ihre üble Einw. auf die Magenschleimhaut hinderlich; es wurde nun gefunden, daß ihre bisher unbekannten Anhydride der allgemeinen Formel $C_6H_4(OR)(CO)—O—(CO)(OR)C_6H_4$ (R bedeutet Acidylgruppe), welche dieselben wertvollen therapeutischen Eigenschaften besitzen, diese Übelstände bei ihrer Verwendung nicht zeigen. Erhalten werden dieselben, wenn man entweder *Acylsalicylsäuren* mit zweibasischen *Säurehalogeniden*, wie Phosgen, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid in Ggw. von tertiären Basen, oder die *Halogenide der Acyl-*

Digitized by Google

salicylsäuren mit tertiären Basen und W. behandelt, oder die Halogenide der Acylsalicylsäuren auf die Acylsalicylsäuren in Ggw. von tertiären Basen oder von anderen alkal. wirkenden Mitteln oder auf die Salze der Acylsalicylsäuren einwirken läßt. — *Acetylsalicylsäureanhydrid*, aus *Acetylsalicylsäure* durch Einw. von Thionylchlorid oder Phosgen (oder seine Polymolekularen: Perchlormethylformiat oder Hexachlordimethylcarbonat) in Ggw. von Pyridin oder nach einer der vorgenannten Methoden erhalten (s. Patentschrift), weiße Krystalle, F. 82—83°, nach dem Umkrystallisieren aus A. F. 85°; kaum l. in W., wl. in Ä., leichter in h. A. und sll. in Aceton. Das Prod. ist neutral und völlig geschmackfrei u. gibt weder in wss. Suspension, noch in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid die violette Salicylsäurerk. — *Carboxäthylsalicylsäureanhydrid*, aus der *Carboxäthylsalicylsäure* (dargestellt durch Einw. von chlorameisensaurem Äthyl auf Salicylsäure in Ggw. von alkal. wirkenden Substanzen; vgl. amerikan. Pat. 639174 und Pat. 117267; C. **1901**. I. 347) und Sulfurylchlorid; zu Drusen u. Sternen vereinigte glänzende Nadeln, F. 64°, geruch- und geschmacklos, reagiert neutral, gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung. — *Benzoylsalicylsäureanhydrid*, aus A. weiße, neutral reagierende u. mit Eisenchlorid keine Violettfärbung gebende Krystalle, F. 106—107°, aus der Benzoylsalicylsäure (Pat. 169247; vgl. C. **1906**. I. 1307) und Phosgen in Ggw. von Chinolin. — *Cinnamoylsalicylsäureanhydrid*, weiße Krystalle von neutraler Rk., F. 114—116°, aus der Cinnamoylsalicylsäure (Proceedings Chem. Soc. **22**. [1906] 317—18) u. Phosgen in Ggw. von Antipyrin.

Kl. 12q. Nr. 201326 vom 22/8. 1907. [5/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201325 vom 9/5. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Anhydride von Acylsalicylsäuren*. Die nach dem Hauptpatent als Kondensationsmittel zu verwendenden zweibasischen Säurehalogenide lassen sich nun auch durch andere *Säurehalogenide* oder *Schwefelhalogenide*, wie *Acetylchlorid*, *Benzoylchlorid*, *Äthylkohlensäurechlorid*, *Phosphortrichlorid*, *Phosphortribromid*, *Phosphoroxychlorid*, *Phosphorpentachlorid*, *Chlorsulfosäure*, *Schwefelchlorid*, mit gleichem Erfolg bei der Darst. der *Acylsalicylsäureanhydride* ersetzen.

Kl. 12q. Nr. 201327 vom 7/11. 1907. [4/9. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß entgegen der Annahme der Patente 162824 und 174699 (vgl. C. **1905**. II. 1206 u. **1906**. II. 1225) *α-Nitroanthrachinone* (*α-Dinitroanthrachinone*) mit *Aminoanthrachinonen* unter B. derselben Dianthrachinonimide reagieren, ohne daß Katalysatoren (Kupferchlorid) notwendig sind, lediglich in Ggw. von kohlensauren Alkalien, und daß auf diese Weise sich *α,α-* und *α,β-Dianthrachinonimide* darstellen lassen, was bei der bekannten Oxydierbarkeit der Aminoanthrachinone nicht zu erwarten war.

Kl. 21f. Nr. 201460 vom 27/10. 1906. [4/6. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 197382 vom 17/3. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1591.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrisches Licht*. Das Verf. des Hauptpat. kann nun nicht nur auf Wolframmetall, sondern auch auf *Thorium-* und *Zirkonmetall* oder Mischungen oder Legierungen von Pulvern dieser Metalle miteinander oder mit anderen schwer schmelzbaren Metallen angewendet werden. Dabei wird das Metall vorteilhaft nicht in reiner Pulverform, sondern in Gestalt einer filzigen oder schwammigen Metallmasse, die in gewissem Sinne zwischen der pulverförmigen Beschaffenheit und der

Digitized by Google

homogenen Form des Metalls steht, angewendet. Solcher *Metallfils* wird z. B. dadurch erhalten, daß man aus gewissen Legierungen der betreffenden Metalle das legierende Metall durch Lösungsmittel entfernt. Solche Metallfilze ergeben im allgemeinen viel homogenere Fäden als die Metallpulver u. ergeben größere Festigkeit und leichtere mechanische Verarbeitbarkeit. Besonders gute Eigenschaften zeigt der *Thoriumfils*; er wird daher auch benutzt, um als Bindemittel für andere weniger leicht verfilzbare Metalle oder für Metallpulver zu dienen, indem diese in die filzige M. möglichst gleichmäßig eingebettet und dann mit dem Thoriumfils zusammen verarbeitet werden.

Kl. 21f. Nr. 201461 vom 8/6. 1907. [4/9. 1908].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von dünnen Wolframfäden. Sehr dünne Wolframfäden*, die bisher kaum darstellbar waren, werden nun erhalten, indem ein dickerer Wolframfaden in einem Rezipienten, der Phosphordämpfe geringer Spannung enthält, durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zum Glühen gebracht wird, wobei sich die Stärke des Fadens mit großer Gleichmäßigkeit vermindert, was wahrscheinlich auf der B. von *Phosphorwolfram*, welches verdampft, beruht. Man verfährt z. B. in der Weise, daß in einen Rezipienten ein Stück mit Phosphorschwefelkohlenstoffl sg. getränkte Asbestpappe gebracht wird, worauf der Rezipient mit Wasserstoff ausgewaschen wird; bei vermindertem Gasdruck wird dann der Wolframfaden so lange auf helle Rotglut erhitzt, bis er die gewünschte Stärke erreicht hat.

Kl. 21f. Nr. 201462 vom 4/8. 1907. [5/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194468 vom 22/7. 1906; vgl. C. **1908**. I. 1009.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Wolframverbindungen*. Das Verf. des Hauptpatentes wird nun in der Weise ausgeführt, daß das Erhitzen des sauren *Ammoniumwolframats* so lange fortgesetzt wird, bis die Temperatur auf 270° gestiegen ist. Das erhaltene Pulver wird dann in kleinen Portionen in sd. W. eingetragen, worauf die geklärte Lsg. im Vakuum eingedampft wird, wonach eine glasartige, durchsichtige, farblose oder schwach gefärbte, in h. W. unverändert l. M. erhalten wird, die durch viel k. W. hydrolytisch gespalten wird. Bei der Darst. der M. muß die B. von *Ammoniummetawolframat* (große Oktaeder) womöglich vermieden werden, weil dieselbe die geschmolzene M. beim Erkalten plötzlich zu einem steifen Krystallbrei erstarren läßt, der sich nicht gut zu homogenen Fäden verarbeiten läßt. Dieses Metawolframat entsteht besonders bei zu starkem u. zu langem Erhitzen des normalen Ammoniumwolframats, und wenn dabei Luft zutreten konnte; auch scheint die Anwesenheit von Spuren der fixen Alkalien die B. des Metawolframats zu begünstigen. Das *Ammoniumwolframsäurehydrogel* läßt sich in h. W. gel. leicht zu dünnen Federn ausspritzen; auch kann man es zusammen mit einem *Wolframoxyd*, z. B. dem *blauen* (W_2O_5 oder W_2O_3 oder beide zusammen) verarbeiten, was verschiedene Vorteile bietet.

Kl. 22a. Nr. 201213 vom 15/6. 1906. [31/8. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 169732 vom 6/12. 1903; vgl. C. **1906**. I. 1810.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe*. Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daß man die dort als zweite Komponente verwendete 2,5-Aminonaphthol-7-monosulfosäure, bezw. 2,5-Aminonaphthol-1,7-disulfosäure durch die folgenden Komponenten ersetzt: *Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-monosulfosäure*, *Aminobenzoyl-2-amino-8-naphthol-6-monosulfosäure*, *Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure*, *Aminophenyl-1,2-*

Digitized by Google

naphthimidasol-5-oxy-7-sulfosäure, Aminophenylnaphthathiasol-5-oxy-7-sulfosäure. Man erhält auf diese Weise Farbstoffe, die auf ungebeizte Baumwolle gefärbt, diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt Färbungen von orange bis blauroter Nuance liefern, die sich durch Klarheit des Tones, bemerkenswerte Säureechtheit und zum Teil durch eine ganz hervorragende Waschechtheit durch letztere besonders auch vor den Farbstoffen des Hauptpatentes und denen des Patentes 151017 (vgl. C. **1904**. I. 1381) auszeichnen.

Kl. 22a. Nr. 201377 vom 7/12. 1907. [5/9. 1908].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Herstellung von chromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen.* Zu wertvollen *o-Oxydisazofarbstoffen* gelangt man, wenn man *m-Amino-p-kresol*, welches in der Hydroxylgruppe durch den Arylsulforest geschützt ist, mit Diazoverbb., insbesondere mit *Diazosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe* kuppelt, die so erhaltenen Aminoazofarbstoffe sodann weiter diazotiert, mit Azokomponenten vereinigt und zum Schluß durch verseifende Mittel die Arylsulfogruppe abspaltet. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich neben vorzüglichen Echtheitseigenschaften ihrer chromierten Färbungen durch stark nach Grün hinneigende Nuancen aus. So ist der Farbstoff, welcher aus dem Farbstoff: Sulfanilsäure → m-Amino-p-kresoltoluolsulfoester → β-Naphthol erhalten wird, bereits ein ausgesprochenes Blaugrün. Der zur Verwendung gelangende *p-Tolylsulfo-m-aminoparakresolester* wird durch Reduktion des entsprechenden Nitro-p-kresolesters hergestellt; er krystallisiert aus A. in sternförmig gruppierten, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, F. 78°.

Kl. 39b. Nr. 201214 vom 14/7. 1905. [5/9. 1908].

Julius Kathe, Köln-Deutz, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein.* Zur Herstellung einer auch in getrocknetem Zustande die Plastizität beibehaltenden plastischen M. aus *Casein* wird frisch gefälltes oder auch getrocknetes Casein oder auch trockenes Handelscasein mit konz. Schwefelsäure oder Chlorzinklösung zu einem zähen Schleim verrieben, worauf die S. oder das Chlorzink mit W. ausgewaschen wird. Die so erhaltene M. läßt sich in üblicher Weise unter Zusatz von W., Glycerin oder Alkoholen durch Druck mit oder ohne Erwärmen pressen und mit Formaldehyd härten, und man erhält unter Zusatz der üblichen Füllmittel *Horn-, Elfenbein-, Ebenholz-, Schildplatt-, Hartgummi-, Celluloidetc. Ersatz*, der sich durch große Härte und Elastizität auszeichnet.

Kl. 78c. Nr. 201215 vom 17/12. 1902. [4/9. 1908].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von gelatinösen Nitrocellulosepulvern.* Eine Herabminderung der Verbrennungstemperatur bei gleichzeitiger Erhöhung der Triebkraft u. der Lagerbeständigkeit von gelatinösen, rauchlosen Pulvern aus Nitrocellulose oder aus dieser in Mischung mit Nitroglycerin wird nun durch einen Zusatz von *Cyanamid*, bezw. *Dicyandiamid* oder *Tricyantriamid, Melamin* zu einer der vorgenannten gelatinösen Mischungen erzielt.

Kl. 78c. Nr. 201306 vom 29/9. 1906. [4/9. 1908].

Julius Rudeloff und **A. & W. Allendorff**, Schönebeck a. E., *Verfahren zur Herstellung eines besonders für Granat- und Torpedofüllungen geeigneten Sprengstoffs aus Trinitrotoluol und Sauerstoffträgern.* Das wesentliche dieses Verf. besteht darin, daß man als Bindemittel für das *Trinitrotoluol* und die diesem beizumischenden Sauerstoffträger ein aus *Nitrokohlenwasserstoffen und Nitrocellulose hergestelltes Gelatine* verwendet, wodurch es gelingt, eine innige Mischung von einer D. bis zu 2,5 herzustellen; zweckmäßig wird zunächst das Trinitrotoluol mit der Gelatine

Digitized by Google

gemischt u. allmählich auf etwa 82° erwärmt, worauf der oder die Sauerstoffträger zugesetzt werden. Besonders bewährt haben sich folgende Mischungen: 18% *gelatiniertes Dinitrotoluol* (0,6 Kollodiumwolle), 14% Trinitrotoluol u. 68% Kaliumchlorat, bezw. 60% Kaliumchlorat und 8% *Bleinitrat*.

Bibliographie.

Ladenburg, A., Naturwissenschaftliche Vorträge in gemeinverständlicher Darstellung. Leipzig 1908. gr. 8. VII und 264 SS. Mark 9.

Luginin, W., et Schtschukarew, A., Methodes de Calométrie, usités au laboratoire thermique de l'Université de Moscou. Traduit du Russe par G. Ter Gazarian. Genève 1908. 8. 142 pg. av. 8 planches et 22 figures. Mark 8.

Oesch, J., Kritische Studien über Mangan. Zürich 1907. 8. 124 SS. Mark 3.

Rickard, T. A., and others, Recent Cyanide Practice. London 1908. 8. 330 pg. with figures. cloth. Mark 9.

Rossmässler, F. A., Toxikologie, die Lehre von den Giften. Wien 1908. 8. Mark 3.

Rupprecht, H., Schmiermittel; ihre Herstellung, Verwendung und Untersuchung. Hannover 1908. kl. 8. 373 SS. mit 59 Figuren. Mark 4,80.

Stoughton, B., Metallurgy of Iron and Steel. London 1908. 8. 509 pg. with figures. cloth. Mark 13,50.

Sunde, E., Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. Freiburg (Schweiz) 1907. 8. 104 SS. Mark 2,60.

Thibault, P. J., Metallurgy of Tin. London 1908. 8. with illustrations. cloth. Mark 13.

Thomson, J. J., Die Korpuskulartheorie der Materie. Autorisierte Übersetzung von G. Siebert. Braunschweig 1908. 8. VIII und 166 SS. mit 29 Figuren. Mark 5.

Tigerstedt, R., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 4., umgearbeitete Auflage. Band II. Leipzig 1908. gr. 8. VIII und 508 SS. mit 196 teilweise farbigen Abbildungen.

Das vollständige Werk, 2 Bände, 1907—1908 mit 345 Abbild. Mark 24.

Valenta, E., Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Band II: Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben etc. Halle 1908. gr. 8. XV u. 346 SS. Mark 11,40.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1904—1908. 280 u. 361 SS. Mark 19,40.

Vanino, L., Das Natriumsuperoxyd. Wien 1908. 8. mit 6 Figuren. Mark 2.

Vortmann, G., Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas. Leipzig u. Wien 1908. 8. 32 SS. Mark 1.

Wagner, B., Tabellen zum Eintauchrefraktometer. Sondershausen 1907. Lex. 8. 55 und (erläuternder Text) 25 SS. Mark 20.

Winther, A., Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der Organischen Chemie 1877 bis 1905, geordnet nach dem Charakter der chemischen Verbindungen und mit einleitenden Übersichten der Darstellungsweisen, der Konstitutionen und Gesetzmäßigkeiten. 3 Bände. Gießen 1908. 4. etwa 4000 SS. Mark 165.

Schluß der Redaktion: den 31. August 1908.

Digitized by Google

Verlag von **E. S. Mittler & Sohn**, Königl. Hofbuchhandlung
Berlin, S.W. 68.

Erinnerungen an Eilhard Mitscherlich 1794—1863.

Mit einem Bildnis in Kupferätzung. M. 1.25.

Diese Schrift enthält einen Abriß der Lebensgeschichte und des Wirkens des Professors Eilhard Mitscherlich, eines der Männer, denen Deutschland in hervorragendem Maße das **Aufblühen seiner chemischen Industrie** und die **Hebung des Nationalwohlstandes** verdankt.

Eilhard Mitscherlich

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Mit den Bildnissen Mitscherlichs und Berzelius' in Heliogravure, 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck.

[274]

Herausgegeben von
A. Mitscherlich.
M. 15.—, geb. M. 17.—.

Wer Interesse an den grundlegenden Forschungen der **Mineralogie** besitzt, wer den Gedankengang eines **deutschen Forschers**, gewissermaßen die Geheimnisse des wissenschaftlichen Schaffens kennen lernen will, wird aus diesem Born reichlich schöpfen können. Möge durch dieses Werk der Lebensgang Eilhard Mitscherlichs **unseren jungen Chemikern als leuchtendes Vorbild dienen.**

Chemische Revue.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. groß-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfig. 1898. 10 *M.*

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

Wiebecke, R., Geschichtliche Entwicklung unserer Kenntniss der Ptomaine und verwandter Körper.

1886. 22 Seiten, 8. Preis M. 0,60.

Chemiker oder Apothekar,

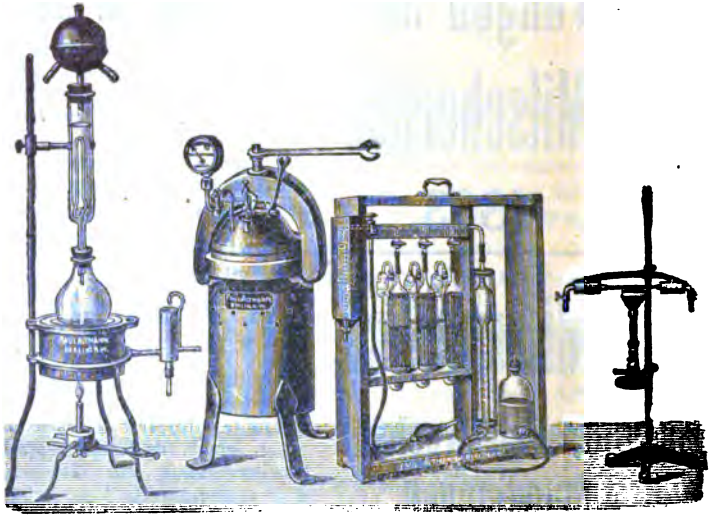
der über Mk. 100 000 verfügt, kann Leiter einer Gesellschaft in e. einschlägigen Branche werden, jetzt ca. **Mk. 80 000 Avance** jährlich. Näheres **kostenfrei** durch **Rosenberg & Goldschmidt**, Geschäftsmakler, **Hamburg 36.** [275]

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[227

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Königliche Technische Hochschule Danzig, Danzig-Langfuhr.

Die Einschreibungen für das Winterhalbjahr 1908/09 finden vom 20. September bis 28. Oktober 1908 statt. Beginn der Vorlesungen Ende Oktober 1908. Das Programm wird vom Geschäftszimmer gegen Einsendung von 0,60 Mk. einschließlich Porto, in das Ausland gegen 0,80 Mk. versandt. **Der Rektor.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN NW. 6.

Vor kurzem erschien und ist von uns zu beziehen:

Foods and their Adulteration

Origin, Manufacture, and Composition of Food Products; Description of common Adulterations, Food Standards, and National Food Laws and Regulations

by **Harvey W. Wiley** M. D., Ph. D.

Ein Großoktavband von 637 Seiten mit 11 farbigen Tafeln und 86 Textfiguren.
Philadelphia 1907.

Preis 18 Mark in Leinenband.

Dr. Wiley ist Chief Chemist of the Bureau of Animal Industry, Department of Agriculture, Washington. Er gilt in Amerika auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie als Autorität und hat sich namentlich durch Aufstellung eines neuen Nahrungsmittelgesetzes bekannt gemacht. — **Infolge des großen Bedarfes an amerikanischen Lebensmitteln in der alten Welt ist Dr. Wileys Buch auch für Deutschland äußerst wichtig.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

...ICAL LABORATORY,
OCT 7 1908
HARVARD COLLEGE

Nr. 12. S. 1001—1076.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 23. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Wulf (M. Th.), Apparat zur Registrierung des Potentialfalles in der Atmosphäre 1001.

Kolbe (B.), Regulierbarer Schulrheostat 1001.

Green (W. H.), App. z. Best. der Dichte. Thermoregulator. Barometer mit Temperaturkompensation 1001.

Donath (E.), Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat 1001.

Freundlich (J.), Vorlage zur fraktionierten Destillation im Vakuum 1002.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Verschoyle (W. D.), Das periodische System 1002.

Kuhn (O.), Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? 1003.

Wulff (G.), Natur krystallinischer Flüssigkeiten 1003.

Gruner (P.), Wissenschaftliche Ansichten über die Natur der Elektrizität 1004.

Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen. I. Begriffsbestimmung für Potential, Potentialdifferenz, elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz. II. Leitfähigkeit und Leitwert. III. Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents 1004.

Athanasiadis (G.), Elektrischer Bogen zwischen einer festen Elektrode und einer Flüssigkeit 1005.

Pouchon (M.), Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen in Säuren 1005.

Schering (H.), Spezifisches Leitvermögen der atmosphärischen Luft 1005.

Branly (É.), Detektoren mit Tellur- und Telluridspitzen 1006.

Pringal (E.), Wesentlicher Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf 1006.

Reichenheim (O.), Anodenstrahlen 1006.

Chaudier (J.), Elektro-optische Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen 1006.

Digitized by Google

Laub (J.), Durch Röntgenstrahlen erzeugte sekundäre Kathodenstrahlen 1007.
Schmidt (H. W.), Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern 1007.
de Gramont (A.), Dissoziationsspektren: Silber 1007.
Pflüger (A.), Temperaturstrahlung und Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe 1007.
Ritz (W.), Gesetz der Serienspektren 1008.
Stark (J.) u. Steubing (W.), Spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff 1008.
Rebenstorff (H.), Versuche mit heißem Wasserdampf 1008.
Stroman (A.), Magnet und glühendes Eisen 1008.
Sommerlad (H.), Durch Funkenentladung in Luft gebildete Oxyde des Stickstoffs 1008.

Anorganische Chemie.

Miers (H. A.) u. Isaac (F.), Erstarrungstemperatur von Wasser in zugeschmolzenen Röhren 1008.
Schenck (R.) u. Falcke (V.), Wasserstoffpersulfid 1009.
Marino (L.), Strukturisomerie. Asymmetrische Selenite 1009.
Pellini (G.) u. Pedrina (S.), Selen u. Jod 1010.
Schuyten (M. C.), Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in bezug auf die Metalle im allgemeinen 1010.
Ladenburg (R.), Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff 1011.
Kempf (R.) und Oehler (E.), Ammoniumpersulfat und Natriumperoxyd 1011.
Ray (P. Ch.), Lithiumnitrit und seine Zers. durch Hitze 1012.
Weston (F. E.) u. Ellis (H. R.), Rk. zwischen Aluminium und Kohle 1012.
Holmes (W. B.) u. Manuel (E. F.), Einw. von Cl auf Mangandioxyd 1012.
Chilesotti (A.), Verbb. von Blei mit salpetriger Säure 1013.
Rosenheim (A.), Hertzmann (J.) und Pritze (M.), Komplexe Goldsulfite 1013.

Organische Chemie.

Clarke (L.), Methyläthylisobutylmethan 1014.
Moßler (G.), Zers. von Chloroform und von Trichlorisopropylalkohol durch Lauge 1015. 1016.
Senderens (J. B.), Katalytische Dehydratation organ. Verbb. 1016.
Schrötter (H.) und Weitzenböck (R.), Zusammengehör. v. Cholesterin und Cholalsäure mit Campher und Terpentinöl 1016.
Zeisel (S.) u. v. Bittó (B.), Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe 1017.
Löb (W.), Zuckerspaltungen. Einw. von Zinkstaub und Eisen auf Formaldehydlösungen und Traubenzucker 1017.
Bodroux (F.) u. Taboury (F.), Einw. von Calciumcarbid auf einige Ketone 1018.
Chick (F.) u. Wilsmore (N. Th. M.), Rkk. des Ketens 1018.
Steinkopf (W.), Halogensubstituierte Acetonitrile 1019.
Morelli (E.), Verseifung der Fette mittels Hydroxylamins 1019.
Leuchs (H.) u. La Forge (F. B.), Isomerie der Carbäthoxyldiglycylglycinester; Beständigkeit von N-Carbonsäuren 1020.
Carré (P.), Lacton der Dioxy-3, 4-buttersäure 1021.
Haeussermann (C.), Xyloidine 1021.
Cain (J. C.), Oxydation von Phenylhydrazin durch Carosche Säure 1022.
Silbermann (T.) u. Ozorovitz (N.), Resorcinreaktion 1022.
Willstätter (R.) und Müller (F.), Zwei Formen von o-Chinon 1022.
Bargellini (G.) und Marantonio (M.), 2′,4′-Dioxyhydrochalkon 1023.
Silbermann (T.) u. Ozorovitz (H.), Eisengallustinten; komplexe Salze der Gallussäuren 1024.
Bogert (M. T.) und Renshaw (R. R.), 4-Amino-o-phthalsäure und Derivv. 1026.
Lüdy (F.), Eubornyl 1027.
Grassi (U.), Oxime 1027.
Harvey (T. F.), Ätherisches Salbeiöl 1028.
Rainer (J.), o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure 1028.
v. Braun (J.), Dihydrazine. Diphenylmethandimethyldihydrazin und cyclische Ketone 1028.
Fries (K.) und Hempelmann (E.), Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den β-Naphthochinolen 1029.
Radulescu (D.), Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anthrachinon 1032.
Auld (S. J. M.), Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin 1033. 1034.
Bargellini (G.) und Daconto (V.) und Mannino (A.), Einw. von Salpetersäure auf das Desmotroposantonin 1034.
Kohn (M.), Aminopyrrolidonderivv. aus Mesityloxyd und Benzalaceton 1035. — Aminolactone aus dem Diacetonalkohol 1037.
Kohn (M.) u. Morgenstern (O.), 2-Methylamino 4-amino-2-methylpentan 1037.
Eury (J.), Verbb. des Quecksilberoxyds mit den Pyrazolonen 1037.
Andreasch (R.), Substituierte Rhodanin-säuren und deren Aldehydkondensationsprodukte 1038.
Bailey (J. R.) u. Randolph (C. P.), Entschwefelung der Thiohydantoine 1040. — Thiohydantoine 1042.
Kirpal (A.), Betaine der Pyridinreihe 1042.
Johnson (T. B.), Pyrimidine. Trennung von Thymin und Uracil 1043.
Wheeler (H. L.) u. Liddle (L. M.), Pyrimidine. Uracil-3-essigsäure 1044. — Pyrimidine. Uracil-4-essigsäure 1045.

Digitized by Google

Skraup (Z. H.) u. Hummelberger (F.), Gelatosen 1046.

Physiologische Chemie.

Klobb (T.), Glucoside des Leinkrautes 1047.
Volcy-Boucher, Lösliche, hydratisierende Enzyme in Gummiarten 1048.
Boekhout (F. W. J.) u. de Vries (J. J. O.), Selbsterhitzung des Heues 1049.
Friedrich (R.), Stoffwechselvorgänge infolge Verletzung von Pflanzen 1049.
Carbone (D.) u. Marincola-Cattaneo (R.), Einfluß des Sauerstoffs bei der Zersetzung der Pflanzen 1049.
Magnanimi (R.), Veränderungen des Blutes durch Injektionen von heterogenem Blute 1049.
Lépine (R.) u. Boulud, Gesamtzucker des Blutes 1050.
Larguier des Bancels (J.), Einfluß der Alkalisalze der Ferrocyanide und der Ferricyanide auf die Koagulation des Blutes 1050.
Variot (G.) u. Lassablière (P.), Ungleichheit der Milchdrüsen bei der Frau 1050.
Latham (P. W.), B. von Milchsäure u. Kohlensäure bei der Muskelkontraktion u. bei der Totenstarre 1050. — Hydrolytische Zers. des Eialbumins bei 180° und Konstitution und Synthese von Albumin 1051.
Filippi (E.) u. Rodolico (L.), Veränderungen im Kreislaufe des Stickstoffs durch elektrisch erzeugtes kolloidales Silber 1052.
Kionka (H.) u. Kögel, Pharmakol. Wrkgg. der Methylmorphimethine 1052.
Gioffredi (C.), Müdigkeit u. Giftigkeit des Curare 1052.
Pigorini (L.), Phenylglucosazon im Organismus 1052.
Giemsa (G.), Chinin im menschlichen Organismus 1053.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Plehn (B.), Trockene Milch 1053.
Van Slyke (L. L.), Fett und Proteine der Kuhmilch 1053.
Richardson (W. D.) und Farey (F. O.), Schmalz von „öligen" Schweinen 1054.
Rolet (A.), Roquefortkäse 1055.
Kißling (R.), Chemie des Tabaks 1055.

Medizinische Chemie.

Wolff (Ch. G. L.) und Shaffer (Ph. A.), Eiweißstoffwechsel bei Cystinurie 1055.
Schaumann (H.), Beriberi und Nucleinphosphorsäure in der Nahrung 1056.

Pharmazeutische Chemie.

Gößling (W.), Die pharmazeutische Chemie im Jahre 1907 1057.
Deér, Perkolator. Filtriervorrichtung für ätherische Alkaloidlösungen 1057.
Lohnstein (Th.), Tropfendosierung und ihre physikal. Grundlagen 1057.
Runge (P.), Eucerinum 1058.
Zernik (F.), Phagocytin 1058.
Winckel (M.), Ein altes Krebsmittel 1058.
Modeen (H.), Semen Strophanti 1058.
Korte (H.), Haltbarkeit von Phosphoröl 1059.
Giemsa (G.), Chininjektionen 1059.
Stahl (A. F.), Opiumgewinnung in Persien 1059.

Agrikulturchemie.

Norton (J. H.), Drainagewasser und ein Vergleich von Temperatur, Verdampfung und Regenfall 1059.
Sante de Grazia, Nitrifikation des Calciumcyanamids in verschiedenen Bodenarten 1060.
Lommel (V.), Düngungsversuche des B. L. Instituts Amani 1060.
Nazari (V.), Einfluß von Düngungen auf Maissamen 1060.
Van Deventer (W.), Ergebnisse einiger Versuchsfelder 1060.
Uzel (H.), Schädiger und Krankheiten der Zuckerrübe etc. 1061.

Mineralogische und geologische Chemie.

Pelloux (A.), Mineralogie Sardiniens. Krystalle von Idokras von Sarrabus u. Iglesiente 1061.
David (T. W. E.), Diamant im Muttergestein bei Oakey Creek 1061.
Lomas (J.), Calciumcarbonat in den Perlen und den Schalen der Perlenauster 1061.
Sutton (J. R.), Diamant und Granat 1061.
Heddle (M. F.), Mineralogie der Färöer. Färöelith. Mesolith. Stilbit 1061.
Houston (R. S.), Seltene Mineralien von Renfrewshire. Labradorit. Pectolith. Stilbit 1062.
Fermor (L. L.), Assoziation von Gibbsit mit Manganerz 1062. — Gesteine u. Manganerzlagerstätten von Indien 1063.
Maitland (A. G.), Tantalit u. Gadolinit 1062.
Gartrell (H. W.), Granit von Port Victor 1063.
Wada (T.), Naegit 1063.
Du Toit (A. L.), Diamantführende Spalten von Griqualand West 1063.
Maddalena (L.), Nephelinbasaltader im Vicentinischen 1064.
Pelacani (L.), Zeolithe von Montresta 1064.
Johns (C.), Modifikationen der Kieselsäure als Bestandteile der Eruptivgesteine 1065.
Buchanan (J. Y.), Eis und seine Naturgeschichte 1065.
Nasini (R.), Ursprung der Borsäure in den Soffionen von Toskana 1065.

Analytische Chemie.

Votruba (K.), Best. des kohlensauren Kalkes im Boden 1065.
Cowles jr. (H. W.), Normale Natriumhydroxydlösungen 1066.
Browne (F.), Best. v. Graphit 1066.
Brandt (L), Chem. reines Eisenoxyd als Urtitersubstanz für die Eisenbest. in salzsaurer Lösung 1066.
Emery (J. A.), Nachw. von Rinderfett in Schweineschmalz 1066.
Astruc (H.) u. Mahoux (J.), Natürliche

Digitized by Google

freie und zugesetzte Weinsäure in natürlichen Weinen 1067.

Reichard (A.), Stärke- und Extraktgehalt der Gerste u. Malzextrakt 1067.

Ronchèse (A.), Best. des Ammoniaks im Harn 1068.

Guigues (P.), Scammoniumharze 1068.

Kühl (H.), Unters. des Sputums auf Tuberkelbazillen 1068.

Gaidukov (N.), Ultramikroskopische und mikrospektralphotometrische Unters. der Spinnfasern 1068.

Technische Chemie.

Guttmann (O.), Chemische Anlagen 1068.

Mewes (R.), Luftverflüssigungs- und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnungsverfahren 1068.

Mauricheau-Beaupré, Darst. von reinem Wasserstoff 1069.

Jurisch (K. W.), Salpeter aus Ammoniak 1069.

Weigelin (G.). Inoxydation des Eisens 1069.

Schwalbe (C. G.), Sulfitzellstoffbleiche 1069.

Reverdin (F.), Farbstoffe 1069.

Matthes (H.) u. Koehler (A.), Haarfärbemittel 1069.

Paul (L.), Farbstoff durch Verschmelzen von salzsaurem Salz der Meldolabase mittels Resorcin 1070.

Patente.

Kalle & Co., Arylthioglykolsäuren 1070*.

Lidholm (J. H.), Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen und Chlor 1071*.

Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Elektrolytisch wirksame, kittartige Massen für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten 1071*.

Schwarzwälder (C.) u. Hummel (E.), Galvanisches Zink-Kohle-Element 1072*.

Heym (W.), Luftbeständige Metallschwammplatten für elektrische Sammler 1072*.

Schnabel (R.), Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chem. und elektr. Energie 1072*.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Erhitzen von hitzebeständigen Metallen, wie Wolfram oder anderen Stoffen 1073*.

Claßen (A.), Glänzende Metallüberzüge auf anderen Metallen auf galvanischem Wege 1073*.

Baum (M.), Platinüberzüge auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Legierungen 1073*. 1074*.

Dietrich (O.), Verhütung der bei der Natronzellstofffabrikation auftretenden üblen Gerüche 1074*.

Neue photographische Gesellschaft, Tonen von Bildern aus höheren Oxyden des Mangans mit organischen Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper zu liefern vermögen 1074*.

Bibliographie 1075.

Namenregister.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft 1073.
Andreasch, R. 1038.
Astruc, H. 1067.
Athanasiadis, G. 1005.
Auld, S. J. M. 1033. 1034.
Ausschuss für Einheiten u. Formelgrößen 1004.
Bailey, J. R. 1040. 1042.
Bargellini, G. 1023. 1034.
Baum, M. 1073. 1074.
v. Bittó, B. 1017.
Bodroux, F. 1018.
Boekhout, F. W. J. 1049.
Bogert, M. T. 1026.
Boulud 1050.
Brandt, L. 1066.
Branly, É. 1006.
v. Braun, J. 1028.
Browne, F. 1066.
Buchanan, J. Y. 1065.
Cain, J. C. 1022.
Carbone, D. 1049.
Carré, P. 1021.
Chaudier, J. 1006.
Chick, F. 1018.
Chilesotti, A. 1013.
Clarke, L. 1014.
Claßen, A. 1073.
Cowles jr., H. W. 1066.
Daconto, V. 1034.
David, T. W. E. 1061.
Deér 1057.
Dietrich, O. 1074.
Donath, E. 1001.
Du Toit, A. L. 1063.
Ellis, H. R. 1012.
Emery, J. A. 1066.
Eury, J. 1037.
Falcke, V. 1009.
Farey, F. O. 1054.
Fermor, L. L. 1062. 1063.
Filippi, E. 1052.
Freundlich, J. 1002.
Friedrich, R. 1049.
Fries, K. 1029.
Gaidukov, N. 1068.
Gartrell, H. W. 1063.
Giemsa, G. 1053. 1059.
Gioffredi, C. 1052.
Gößling, W. 1057.
de Gramont, A. 1007.
Grassi, U. 1027.
Green, W. H. 1001.
Gruner, P. 1004.
Guigues, P. 1068.
Guttmann, O. 1068.
Haeussermann, C. 1021.
Harvey, T. F. 1028.
Heddle, M. F. 1061.
Hempelmann, E. 1029.
Hertzmann, J. 1013.
Heym, W. 1072.
Holmes, W. B. 1012.
Houston, R. S. 1062.
Hummel, E. 1072.
Hummelberger, F. 1046.
Isaac, F. 1008.
Johns, C. 1065.
Johnson, T. B. 1043.
Jurisch, K. W. 1069.
Kalle & Co. 1070.
Kempf, R. 1011.
Kionka, H. 1052.
Kirpal, A. 1042.
Kißling, R. 1055.
Klobb, T. 1047.
Kögel 1052.
Koehler, A. 1069.
Kohn, M. 1035. 1037.
Kolbe, B. 1001.
Korte, H. 1059.
Kühl, H. 1068.
Kuhn, O. 1003.
Ladenburg, R. 1011.
La Forge, F. B. 1020.
Larguier des Bancels, J. 1050.
Lassablière, P. 1050.
Latham, P. W. 1050. 1051.
Laub, J. 1007.
Lépine, R. 1050.
Leuchs, H. 1020.
Liddle, L. M. 1044. 1045.
Lidholm, J. H. 1071.
Löb, W. 1017.
Lohnstein, Th. 1057.
Lomas, J. 1061.
Lommel, V. 1060.
Lödy, F. 1027.
Maddalena, L. 1064.
Magnanimi, R. 1049.
Maheux, J. 1067.
Maitland, A. G. 1062.
Mannino, A. 1035.
Manuel, E. F. 1012.
Marantonio, M. 1023.
Marincola-Cattaneo, R. 1049.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. Nr. 12. 23. September.

Apparate.

M. Th. Wulf, *Ein neuer Apparat zur Registrierung des Potentialfalles in der Atmosphäre.* Mit Hilfe des von ihm konstruierten Quarzfadenelektrometers hat der Vf. einen Registrierapp. konstruiert, der selbsttätig den Potentialfall in der Atmosphäre aufnimmt. Die Einzelheiten sind im Original mit Hilfe einer Abbildung erklärt. Der App. wird von GÜNTHER u. TEGETMEYER, Braunschweig, hergestellt. (Le Radium 5. 170—72. Juni. [3/6.] Collège St. Ignace, Walkenburg, Holland.) SACKUR.

Bruno Kolbe, *Ein regulierbarer Schulrheostat.* Ausführliche Beschreibung der Herst. eines Rheostaten (20 Ohm Gesamtwiderstand mit Kurbelkontakt, 1 Ergänzungsohm mit Gleitkontakt) und seiner Anwendung als Vergleichswiderstand, zum Nachweis des Potentialgefälles im Leiter und zur Best. des inneren Widerstandes von Elementen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 217—23. Juli. St. Petersburg.) HÖHN.

W. Hebert Green, *Notizen über Laboratoriumsapparate.* 1. *Über die Bestimmung der Dichte mittels des gewöhnlichen birnenförmigen Gefäßes.* Besprechung einiger Fehlerquellen (Änderung des Volumens beim Aufsetzen des eingeschliffenen Stopfens etc.) und Korrekturen (Luftauftrieb). — 2. *Eine einfache aber äußerst empfindliche Form des Thermoregulators.* Das untere Ende des Gaszuführungsrohres ist trichterförmig gestaltet, wodurch ein präziseres Funktionieren des Hg-Abschlusses gewährleistet wird. Der App. gestaltet das Konstanthalten der Temp. auf 0,01° genau. — 3. *Ein empfindliches Barometer mit Temperaturkompensation.* Der obere, weite Teil des Barometers setzt sich in eine enge Röhre fort, in der sich über dem Hg Paraffinöl vom Kp. 230° befindet. Bei Temperaturänderungen kompensieren sich Ausdehnung des Hg und Vergrößerung des Dampfdruckes des Paraffinöles. (Chem. News **98**. 49—50. 31/7. Melbourne. Univ.) HÖHN.

Ed. Donath, *Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat für die Vorlesung.* Das Prinzip der Rektifikation des *Alkohols* veranschaulicht der Vf. durch drei Kolben von etwa gleicher Größe, von denen der erste mit einem Trichter- und Ableitungsrohr, die beiden anderen mit je einem Zu- und Ableitungsrohr versehen sind. Kocht man im ersten Kolben Bier (mit einem Alkoholgehalt von 3—4%), so entsteht im zweiten ein Kondensat von verd. Weingeist von 12—15%, das durch die latente Verdampfungswärme der im ersten Kolben sich entwickelnden Wasserdämpfe zum Kochen gebracht wird. Der Vorgang wiederholt sich im dritten Kolben, und aus dessen Ableitungsrohr strömen alkoholreiche Dämpfe aus, die entzündet werden können. — Das Prinzip der Dephlegmation erläutert folgender App.: 3 kupferne Hohlkugeln I, II, III sind von anderen Hohlkugeln I′, II′ und III′ umhüllt. In die sich ergebenden Zwischenräume fließt W. von bestimmter Temperatur oben ein und unten wieder aus, die inneren Hohlkugeln kühlend. Das Kühlwasser wird bei jeder Kugel nach oben um 6—8° kälter gewählt. Läßt

Digitized by Google

man nun in I ein W.-A.-Dampfgemisch einströmen, so dephlegmiert sich ein wasserreicheres Kondensat, ein alkoholreicheres gelangt nach II etc. Die dephlegmierten Anteile werden durch die nachrückenden Dämpfe zum Teil verdampft, somit findet auch hier Rektifikation statt. — Einen Dephlegmator, bei welchem zur Dephlegmation das W. des Kühlers verwendet wird, zeigt Fig. 32. In *A* läßt man durch *a* Bier (mit 3—4% A.) oder besser vergorene Kartoffelmaische (mit 10—12% A.) einfließen und sd., es kondensieren sich alkoholreichere Dämpfe in *B*, die durch nachrückende Dämpfe aus *A* zum Sieden gebracht, in *C* weiter rektifiziert, in *D* dephlegmiert und nach Passieren von *b* im Kühler *K* kondensiert werden, wobei durch periodisches Nachströmen von W. das warme W. durch *c* nach *D* gedrückt und hier zur Dephlegmation verwendet wird. Der Inhalt von *E* stellt dann einen Spiritus von 58—60 Vol.-% A. und darüber vor, der, angezündet, lebhaft brennt. Bei stark fuselölhaltigen Kartoffelmaischen stellt der Inhalt von *B* (sogenannter Lutterkasten der Brennapp.) das Phlegma dar, eine opalisierende bis milchige Suspension von Amylalkohol in W. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 360—62. 1/8. Lab. f. chem. Technol. an d. deutschen techn. Hochsch. Brünn.) BLOCH.

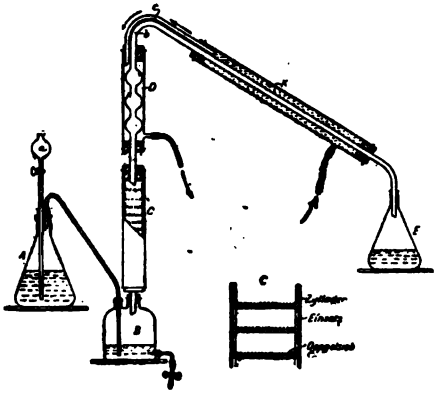


Fig. 32.

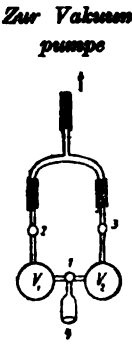


Fig. 33.

J. Freundlich, *Vorlage zur fraktionierten Destillation im Vakuum.* Die in Fig. 33 schematisch abgebildete Vorrichtung ermöglicht es, bei einer Vakuumdest. neue Gefäße als Vorlagen einzuschalten, ohne daß man die Dest. unterbrechen muß. V_1 u. V_2 sind zwei mit Bodenhähnen zur Entleerung versehene Vorlagen, 1, 2 u. 3 sind Dreiweghähne, 4 der Vorstoß, in welchen das Rohr des Kühlers mündet. Die Hähne 2 und 3 sind so eingerichtet, daß bei bestimmter Hahnstellung äußere Luft zutritt. Man destilliert nun zunächst nach V_1, indem der Hahn 1 gegen V_2 hin geschlossen wird. Ist genügend Substanz in V_1 angesammelt, so evakuiert man durch entsprechende Stellung des Hahnes 3 auch V_2, stellt den Hahn 1 so, daß V_2 mit Kühler und Destillierkolben verbunden und V_1 abgesperrt wird, läßt jetzt durch Drehung des Hahnes 2 Luft in V_1 einströmen u. entleert V_1 mit Hilfe des Bodenhahnes. (Chem.-Ztg. **32**. 820. 26/8.) HEUSLER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Denham Verschoyle, *Das periodische System.* Nach dem Vf. besteht kein triftiger Grund dafür die Tafel der Elemente auf 8 Gruppen zu beschränken. Der

Digitized by Google

Aufbau der Elemente, wie er z. B. von LOCKYER angegeben ist, wird als möglich anerkannt. Danach müßte man eine einfache zahlenmäßige Beziehung über die ganze Reihe erwarten. Periodizität ist unzweifelhaft, u. ihre Grundlage sollte sich in der Beziehung jeder besonderen Zwischengruppierung wiederfinden. Die wichtigste relative Beziehung der Elemente zueinander ist ihre D. und darf bei Aufstellung einer Tabelle nicht außer Acht gelassen werden. Unter Beachtung dieser Sätze stellt Vf. eine Tafel auf, bei der das Element der Nullgruppe die Basis bildet und jedes folgende Element sich von dem vorhergehenden um 4 unterscheidet, z. B.: He 4, Be 4, C 8, O 12, N 16 u. Ne 20, Mg 4, Li 8, S 12, Ar 16. Beispielsweise erhält man durch Addition von 8 bei C zu der Zahl des Nullelements He 4 das Atomgewicht des C. Wenn es überzeugend ist, daß die Elemente definierten Gruppen angehören, so erscheint es auch vernünftig und notwendig, anzunehmen, daß freie Korpuskeln den Atomen angehängt sind. Hieraus ergeben sich neue Gesichtspunkte, auf die nur andeutungsweise hingewiesen werden kann. (Chem. News **97**. 226—28. 8/5.)

MEUSSER.

O. Kuhn, *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* Entgegnung an WALD (Chem.-Ztg. **32**. 299; C. **1908**. I. 1443). Der Vf. hält seine von WALD nicht widerlegte Ansicht aufrecht, daß die Forderung der glatten, restlosen Umsetzbarkeit zwischen chemischen Verbb. bereits das Bestehen von Beziehungen voraussetzt, die den stöchiometrischen ähnlich sind. Der weitaus größte Teil der chemischen Rkk. findet statt, wenn die Zahl der Verbb. größer ist als die der Bestandteile. WALDs Betrachtungen würden also nur auf einen kleinen Teil der chemischen Rkk. anwendbar sein. Die chemischen Formeln sollen nicht die ganze Entstehungsgeschichte der Verbb. enthalten; auch die mathematischen Formeln enthalten nicht alles auf den betr. Körper bezügliches. WALDs Rechnung mit den λ-Werten ergeben nur im Falle einfacher Platzwechsel Zahlen, die unseren Valenzen entsprechen; die Vorzeichen der λ aber haben mit dem elektrochemischen Charakter der Atome nichts zu tun. Bei gänzlicher Zers. oder Oxydations- und Reduktionsvorgängen haben die λ-Werte eine schematische, rein arithmetische Bedeutung, die mit unserem Valenzbegriff nichts gemeinsam haben. Der Vf. wirft WALD mehrfach Zirkelschlüsse vor. (Chem.-Ztg. **32**. 767—69. 12/8. Turin.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Georg Wulff, *Über die Natur krystallinischer Flüssigkeiten.* Schmilzt man *p-Azoxyphenetol* auf dem Objektglas u. läßt die isotrope, braungelbe Fl. sich recht langsam abkühlen, so entstehen in ihrem Inneren plötzlich hellgelbe, doppeltbrechende Tröpfchen, die an der Oberfläche rasch zu einer doppeltbrechenden, nicht flüssigen Kruste zusammenfließen. Unter letzterer sieht man während ihres Wachsens Konzentrationsströmungen, wie solche das Wachsen des Krystalls in einer Lsg. begleiten. Bevor die Kruste die ganze Fl. aufzehrt, wandeln sie und der Flüssigkeitsrest sich in ein opakes Aggregat von nadelförmigen Krystallen um. Die anfänglichen Tröpfchen gleichen vollständig den von O. LEHMANN beschriebenen und abgebildeten fl. Krystallen. Vf. sieht in der „trüben Phase" ein Gemisch von Lsg. und aus ihr sich ausscheidenden Krystallen der gel. Substanz. Diese ist nach ihm auch ein Gemisch, und zwar von zwei isomorphen Substanzen, von denen die eine zwei feste Phasen (A_1 und B_1) besitzt, die andere nur eine (B_2). A_1 scheidet sich zuerst aus und wird dann, wenn B_2 fest wird, etwas unterkühlt in B_1 umgewandelt, womit der ganze Tropfen erstarrt. A_1 ist bei höherer Temp. stabil, B_1 und B_2 sind isomorph. Die fl. Krystalle, mit deren B. die Ausscheidung von A_1 beginnt, sind hiernach sphärolithische Aggregate der Krystalle dieser Phase, getränkt mit Mutterflüssigkeit. — Beim *Cholesterylbenzoat* sieht man die Körnchen der trüben Phase noch wachsen, bis große Krystalldrusen der definitiven Phase erscheinen u. die Körnchen aufsaugen. Die noch vorhandene Fl. wird hierdurch klar, bis auch

Digitized by Google

in ihr Krystalle der definitiven Phase erscheinen. — In geschm. *p-Azoxyzimtsäureäthylester* wachsen entstehende schöne Sphärolithen unter Schichtenbildung rund weiter, bis vor Erschöpfung der Fl. fast plötzliche Umwandlung des Ganzen in die definitive feste Phase eintritt. — In allen drei Fällen ist also im Moment der Umwandlung in die definitive feste Phase noch ein Teil der fl. vorhanden. Das ist nur begreiflich, wenn die trübe Phase nicht die Umwandlung einer einheitlichen Phase in eine andere ebenfalls einheitliche, sondern das Ausscheiden einer festen Phase aus einer Lsg. darstellt. Die Ggw. ursprünglicher Mutterflüssigkeit beim Übergang in die definitive feste Phase stellt die ganze Theorie der „trüben Phase" in Widerspruch mit der allgemeinen Phasenlehre, da wir bei der Umwandlungstemp. in die definitive feste Phase für einen unabhängigen Bestandteil (Stoff) das Zusammensein von vier Phasen voraussetzen müssen (fl., krystallinisch-fl. [trüb], fest und gasförmig), während nach der Phasenregel die Phasenzahl höchstens um zwei die Zahl der unabhängigen Bestandteile (Stoffe) übertreffen kann. Stoffe mit krystallinisch-fl. (trüber) Phase können nach alledem nicht homogene Körper im chemischen Sinne sein, sondern sind wahrscheinlich Gemische zweier isomorpher oder, allgemeiner gesagt, isodimorpher Körper, von denen einer den F. unterhalb des Umwandlungspunktes in die zweite feste Phase hat, der andere aber oberhalb. Bei solcher Natur der betreffenden Körper wird der Umstand erklärlich, daß dieselben für einheitliche chemische Verbb. gehalten werden; die Trennung der beiden isomorphen Bestandteile ist eben bei ihrer wahrscheinlich fast gleichen Löslichkeit schwierig, wenn nicht unmöglich, und könnte vielleicht nur im Zustand der „trüben Phase" gelingen, wenn Vfs. Erklärung der Natur derselben der Wirklichkeit entspricht. (Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 209—13. 18/8.) ETZOLD.

P. Gruner, *Über die aufeinanderfolgenden Änderungen der wissenschaftlichen Ansichten über die Natur der Elektrizität.* Populärer, zusammenfassender Vortrag. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 16—28. 16/7. 1908. [Nov. 1907.*] Frankfurt a/M.-Bern.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. E. F. Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen, *Drei Entwürfe:* I. *Begriffsbestimmung für Potential, Potentialdifferenz, elektromotorische Kraft, Spannung, Spannungsdifferenz.* II. *Leitfähigkeit und Leitwert.* III. *Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents.* Die elektrische *Spannnung* P_{AB} ist nach Zahlenwert u. Vorzeichen gleich der Arbeit, die nötig ist, um die Elektrizitätsmenge $+1$ von B nach A zu schaffen. Ist die Arbeit von dem Weg von B nach A unabhängig, so bezeichnet man die Spannung auch als *Potentialdifferenz* Δ_{AB} zwischen A und B. Beide Größen beziehen sich stets auf zwei Punkte. Der Minuendus ist das Potential von A. Unter dem *Potential* eines Punktes ist seine Potentialdifferenz gegen die Erde zu verstehen. Die *Spannungsdifferenz* $P_1 - P_2$ bezieht sich immer auf 4 Punkte. Unter *elektromotorischer Kraft* (EMK.) versteht man die Fähigkeit eines Systems (einer Elektrizitätsquelle) Spannungen zu erzeugen. Die EMK. wird durch die Spannung zwischen den Enden der offenen Elektrizitätsquelle gemessen.

Das Reziproke des Widerstandes heißt *Leitwert*, seine Einheit im praktischen elektromagnetischen Maßsystem SIEMENS (*S*). Das Reziproke des spezifischen Widerstandes heißt *Leitfähigkeit* oder *spezifischer Leitwert.* Der Name SIEMENS, der durch das Verwerfen der alten „Siemenseinheit" aus der Nomenklatur verschwunden war, soll also wieder benutzt werden, und zwar an Stelle des von Lord KELVIN vorgeschlagenen *Mho.*

Eine eingehende Diskussion der in den letzten Jahren ausgeführten elektrisch-thermischen Präzisionsarbeiten führt zu folgenden Zahlenwerten. Der Arbeitswert

Digitized by Google

der *15°-Calorie* ist $4{,}188 \times 10^7$ Ergs, der Arbeitswert der *mittleren* (1—100°) *Calorie* ist dem Arbeitswert der 15°-Calorie als gleich zu erachten. Der numerische Wert der *Gaskonstanten* ist $R = 0{,}8316 \times 10^8$, wenn als Einheit der Arbeit das Erg, und = 1,985, wenn als Einheit der Arbeit die Grammcalorie gewählt wird. Die Konstante des JOULEschen *Gesetzes* ist 0,2387.

Setzt man die *spezifische Wärme des Wassers* bei 15° = 1, so ist sie bei 10° 1,0016, bei 20° 0,9990. Ein Grad der Wasserstoffskala ist in der Nähe von 15° um 0,0004° größer als ein Grad der Stickstoffskala. Die fünf Werte der Arbeitsgröße der 15°-Calorie sind: ROWLAND 4,187, MICULESCU 4,183, GRIFFITHS 4,192, SCHUSTER u. GANNON 4,191, CALLENDAR-BARNES 4,187 $\times 10^7$ Erg. Der Fehler des Schlußwertes 4,188 dürfte etwa $\pm$ 0,002 sein. Der Arbeitswert der mittleren (0—100°) Calorie ist von REYNOLDS und MOORBY zu 4,183, von BARNES zu 4,186, von DIETERICI zu $4{,}192 \times 10^7$ Erg gefunden worden. Das Mittel 4,187 hat einen wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,004. Die beiden Mittelwerte sind also innerhalb ihrer Versuchsfehler gleich. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 578—90. 30/7.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Athanasiadis, *Elektrischer Bogen zwischen einer festen Elektrode und einer Flüssigkeit.* Als Elektrolyt dienten Lsgg. von phosphorsauren Salzen oder verdünnte Schwefelsäure. Die eine Elektrode bestand aus einer festen Kohleplatte, die andere aus beweglichen Stäben aus Kohle oder Metallen, die Potentialdifferenz 220 Volt. Ist der Stab Anode, so kann die Stromstärke durch Verminderung des Widerstandes auf 6 Amp. gesteigert werden; dann sinkt sie infolge Polarisation der Elektrode plötzlich auf 0,5 Amp. Beim Wechseln der Pole bildet sich ein Bogen, der Draht schmilzt, und die Fl. kommt zum Sieden, gleichzeitig ist der Strom dauernd intermittierend. Durch Einschalten einer Kapazität von 10 bis 20 Mikrofarad wird der Bogen noch intensiver. Legt man in den Stromkreis des Bogens einen Ruhmkorff, so erhält man sehr starke Funken von 8—9 cm Länge, da der Bogen wie ein Wehneltunterbrecher wirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 304—7. [3/8.*].)

SACKUR.

M. Pouchon, *Über die Leitfähigkeit der Lösungen von Salzen in Säuren.* BOIZARD hat beobachtet (Ann. Chim. et Phys. [8] **13**. 433; C. **1908**. I. 1915), daß der Zusatz des Salzes zur Lsg. seiner S. die Leitfähigkeit erniedrigt. Der Vf. hat diese Verss. auf Lsgg. von *Phosphorsäure* und *Kaliummono-*, *-di-* und *-triphosphat* ausgedehnt, und zwar nach einer etwas modifizierten KOHLRAUSCHschen Methode. Tatsächlich ergab sich in verd. Phosphorsäurelsgg. beim Zusatz irgend eines der Salze eine Erniedrigung der Leitfähigkeit, die erst bei weiterem Zusatz zurück- und schließlich in eine Erhöhung überging. Eine Deutung dieser Verhältnisse gelingt unter der Annahme, daß sich in der Lsg. Molekeln von der Formel $H_3PO_4 \cdot H_3PO_4$ bilden, die übrigens von STAUDENMEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **5**. 394; C. **94**. I. 193) in krystallisierter Form erhalten wurden. (Le Radium **5**. 167—70. Juni. [5/6.] Lab. de BOUTY. Faculté des Sciences.)

SACKUR.

H. Schering, *Registrierungen des spezifischen Leitvermögens der atmosphärischen Luft.* (Cf. Ann. der Physik [4] **20**. 174; C. **1906**. II. 1.) Um das Leitvermögen aus den Zerstreuungsmessungen berechnen zu können, muß der Strom von der Sättigung weit entfernt sein (OHMscher Strom). Der neue vom Vf. konstruierte App. ist nicht kompendiös und nicht leicht transportabel, aber er erlaubt als Stationsapp. schnelle Messungen und Registrierung. Der Zerstreuungskörper ist ein dünner, horizontal ausgespannter Draht, der von einem weiten konzentrischen Drahtzylinder umhüllt ist. Der Vf. beschreibt eine durch Holzpackung gegen schnelle Temperaturschwankungen geschützte Isolation zur Ausspannung des langen Zer-

Digitized by Google

streuungsdrahtes. Zur Registrierung wird zwischen eine Stromquelle und den Zerstreuungsdraht ein hoher Widerstand (regulierbare Uranzelle) geschaltet, dessen Spannungsabfall mit Hilfe eines Spiegelelektrometers photographisch registriert wird. Diese Versuchsanordnung eignet sich nur für langsame Registrierungsgeschwindigkeit, sie gibt das Reziproke der Leitfähigkeit; eine Bronsonzelle mit Polonium als Ionisator würde noch geeigneter sein als eine Urannitratzelle. — Bei einer zweiten Versuchsreihe wird der Zerstreuungsdraht direkt mit dem Elektrometer verbunden. Der Zerstreuungsdraht wird jede sechzigste Sekunde auf ein bestimmtes Potential aufgeladen. Die Registrierung zeigt sehr schnelle und starke Schwankungen im Leitvermögen. Es scheint, das die Luft auch an räumlich nicht weit entfernten Stellen verschiedene Leitfähigkeit haben kann u. durch Luftbewegung in den App. geschafft wird. — Die zweite Methode ist die genauer und schneller registrierende. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1908**. 201—18. [27/7. 1907.*].) W. A. Roth-Greifsw.

Edouard Branly, *Über die Detektoren mit Tellur- und Telluridspitzen* (S. 663). Die vom Vf. beschriebenen Detektoren funktionieren infolge Veränderung ihres Widerstandes; denn sie versagen, wenn die angelegte EMK. zu gering ist. Ihre Wirkungsweise macht sie den von Tissot beschriebenen thermoelektrischen Detektoren überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 301. [3/8.*].) Sackur.

Erich Pringal, *Über den wesentlichen Einfluß von Spuren nitroser Gase auf die Kondensation von Wasserdampf.* Der Vf. setzt die Unters. von Barkow (Ann. der Physik [4] **23**. 317; C. **1907**. II. 505) über die kondensierende Wrkg. des *Ozons* und der *Stickoxyde* fort und bedient sich im wesentlichen der gleichen Methode. Zunächst mußte festgestellt werden, ob Ozon auch in Abwesenheit von Stickoxyden Nebelbildung veranlaßt. Durch Absorption der nitrosen Dämpfe mittels verd. Natronlauge ergab sich, daß mit zunehmender Reinheit des Ozons die D. des sich spontan wie des bei Expansionen bildenden Nebels abnahm. Wenigstens der Hauptsache nach tritt also die Niederschlagsbildung an den nitrosen Gasen ein, die ihrerseits wohl durch Oxydation des Luftstickstoffs durch Ozon entstehen. Ein elektrisches Feld übt auf den entstandenen „feinen Dunst" keine Wrkg. aus; dieser enthält also keine geladenen Tröpfchen. Auch Verss. über den Einfluß eines Wechselfeldes auf die Kondensation von Wasserdampf in Luft oder Sauerstoff lassen sich durch die Entstehung von Spuren nitroser Dämpfe deuten. Ganz reines Ozon scheint demnach die Nebelbildung nicht zu begünstigen. (Ann. der Physik [4] **26**. 727—50. 28/7. [2/6.] Marburg. Physik. Inst.) Sackur.

Otto Reichenheim, *Anodenstrahlen.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 5—15. — C. **1908**. I. 2008.) W. A. Roth-Greifswald.

J. Chaudier, *Über die elektro-optischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen.* Der Vf. referiert zunächst die Ergebnisse von Majorana, Schmauss, Meslin, Cotton und Mouton über die magneto- und elektro-optischen Eigenschaften von kolloidalen Lsgg. und Suspensionen. Seine eigenen Verss. über dieses Thema, die an anderer Stelle ausführlich mitgeteilt werden (Thèse présentée à la Faculté des Sciences à Paris, 8. Mai 1908), führen zu dem Schluß, daß alle inhomogenen Fll. unter dem Einfluß irgend einer gerichteten Kraft, sei es eine magnetische, elektrische oder die Gravitation, die gleichen Erscheinungen des Dichroismus und der Doppelbrechung zeigen, und daß beim Übergang von grob krystallinischen, suspendierten Pulvern zu ultramikroskopischen Teilchen nur quantitative Unterschiede auftreten. (Le Radium **5**. 162—66. Juni. [20/5.] Lab. de Meslin. Faculté des Sciences, Montpellier.) Sackur.

Digitized by Google

J. Laub, *Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen.* Röntgenstrahlen fallen auf eine Platte aus Platin, Aluminium oder Ruß, die ihrerseits elektrometrisch meßbare Sekundärstrahlen aussendet. Die Platte selbst ist drehbar und kann auf ein beliebig hohes, positives Potential aufgeladen werden, wodurch die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen vermindert wird. Von ähnlichen früheren Verss. unterscheidet sich diese Anordnung besonders durch die Güte des Vakuums, durch das sich die Sekundärstrahlen ausbreiten. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: die Emission der Elektronen wächst mit der D. des bestrahlten Körpers und mit der Intensität der primären Röntgenstrahlen. Sie hängt von der Härte der Röntgenröhre ab und durchläuft an einer gewissen Stelle ein Maximum. Ihre Emission ist um so größer, je schiefer der Incidenzwinkel der Primärstrahlen ist. Eine meßbare Verminderung ihrer Geschwindigkeit wurde erst beobachtet, wenn das an die Platte angelegte positive Potential mehr als 1500 Volt betrug. Bei einer gewissen Spannung erreicht die Geschwindigkeitsverminderung einen Maximalwert, und zwar wächst die Spannung mit der Härte der primären Röntgenröhre. Die Resultate lassen sich am besten durch die WIENsche Hypothese deuten, daß die sekundären Kathodenstrahlen ihre Energie den in den Röntgenstrahlen enthaltenen Energiequanten und nicht der Energie der bestrahlten Atome verdanken. (Ann. der Physik [4] **26**. 712—26. 28/7. [3/6.] Würzburg. Physik. Inst.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von H. Greinacher.* (Cf. S. 378.) GREINACHER hatte den „Flächeneffekt" durch die Annahme von Sekundärstrahlen erklärt unter Zuhilfenahme der Vorstellung, daß alle von einem γ-Strahl erzeugten Sekundärstrahlen hauptsächlich in dessen eigener Richtung gingen. Der Vf. erklärt den Effekt durch die Annahme, daß die aus einer Fläche austretende zerstreute β-Strahlung dem LAMBERTschen Kosinusgesetz folgt. Die Grundbedingungen für die Gültigkeit des Gesetzes sind erfüllt und Beobachtungen von MC. CLELLAND deuten darauf hin, daß das cos-Gesetz für die β-Strahlen gilt. GREINACHERS Beobachtung, daß die Strahlungsintensität des Uranoxyd-Gypsgemisches selbst durch ziemlich bedeutenden Mennigezusatz kaum abnimmt, läßt sich, wie der Vf. ausführlich zeigt, mit den vorliegenden Resultaten über den Durchgang von β-Strahlen durch Materie in Einklang bringen. Es kommt bei Verss. mit β-Strahlen auf zwei Faktoren an, auf die durchgehende und die reflektierte Strahlung. Bei anderen Verss. von GREINACHER, wo er z. B. ein Ra-Präparat in der Mitte eines Pb-Würfels anbringt, hat man es mit wirklicher Sekundärstrahlung zu tun, die von den γ-Strahlen ausgelöst werden. Die photographische Wrkg. der γ-Strahlen rührt hauptsächlich von den ausgelösten Sekundärstrahlen her. (Physikal. Ztschr. **9**. 537 bis 541. 15/8. [27/6.] Gießen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. de Gramont, *Über die quantitativen Angaben von Dissoziationsspektren: Silber.* Die Zahl und Intensität der Strahlen des *Silbers*, die man in den Dissoziationsspektren mineralischer Leiter im Funken erhält, stehen in direkter u. konstanter Beziehung zu dem Gehalt der untersuchten Proben an Silber. Die zur Unters. benutzte Methode hat der Vf. bereits früher beschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 231; C. **1907**. II. 1441). Eine Reihe von Verss. mit Legierungen und Mineralien verschiedenen, von 0,0001—1% wachsenden Gehaltes zeigen, daß man tatsächlich die spektroskopische Aufnahme zur quantitativen Analyse mit Erfolg benutzen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 307—9. [27/7.*].) SACKUR.

A. Pflüger, *Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe.* Die Bestrebungen zur Schaffung eines brauch-

Digitized by Google

baren Molekühlmodelles machen quantitative Messungen in Linien und Bandenspektren wünschenswert; die vorliegende Unters. liefert einen Beitrag zur Lsg. dieser Frage. Es wurden sowohl Intensitätsmessungen (mit dem LUMMER-BRODHUNschen Photometer wie mit einer Thermosäule) wie Absorptionsmessungen des leuchtenden Dampfes vorgenommen. Die Ergebnisse lassen sich im Referat nicht kurz wiedergeben. (Ann. der Physik [4] **26**. 789—805. 28/7. [6/6.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

W. Ritz, *Über ein neues Gesetz der Serienspektren.* (Vorläufige Mitteilung.) Man kann ohne neue Konstanten aus bekannten Spektralserien eines Elements neue Serien ableiten, durch welche fast alle neuerdings bei den Alkalien entdeckte Serien und Linien dargestellt werden. Der Vf. hat früher (Physikal. Ztschr. **9**. 244; C. **1908**. I. 1825) eine Serienformel aufgestellt, die eine Ordnungszahl, eine universelle Konstante und zwei individuelle Konstanten enthält. *Die Spektren von Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Kupfer, Helium, und die Spektren der Erdalkalien* werden kritisch durchgerechnet. (Physikal. Ztschr. **9**. 521—29. 15/8. [Juni]. Göttingen.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark und **W. Steubing**, *Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff.* (Ann. der Physik [4] **26**. 918—26. 25/8. [16/6.]. — C. **1908**. II. 137.) BUSCH.

H. Rebenstorff, *Versuche mit heißem Wasserdampf.* Beschreibung von Vers. mit einfacher Apparatur zur Demonstration der Kondensation von Wasserdampf durch k. W., des Siedens kälteren W. bei geringem Druck, der Kraftleistung des Dampfes etc., ferner der Schwere des Dampfes, letzteres durch Aufblähen von Gummiballons mit Dampf. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 232—37. Juli. Dresden.) HÖHN.

A. Stroman, *Magnet und glühendes Eisen.* Demonstration des magnetischen Verhaltens von glühendem Eisen: Man hängt ein dünnes Eisendrähtchen pendelartig an die Öse eines Platindrahtes und erhitzt es im Mantel einer Bunsenflamme zu möglichst heller Glut. Nach Annäherung eines starken Magnetpoles u. Wegziehen der Flamme erfolgt die Anziehung erst, wenn sich das Fe bis zu einem bestimmten Grad der Rotgluht abgekühlt hat. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 250. Juli. Friedberg, Hessen.) HÖHN.

Hermann Sommerlad, *Nachweis der durch die Funkenentladung in Luft gebildeten Oxyde des Stickstoffs.* Man stellt die Funkenstrecke durch Einführung von zwei starken Kupferdrähten in die äußeren Öffnungen einer 3-halsigen WOULFFschen Flasche her und bringt durch den mittleren Tubus mit Sulfanilsäure-α-naphthylaminlsg. oder alkoh. Diphenylaminlsg. getränkte Filtrierpapierstreifen in ihre Nähe. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21**. 250—51. Juli. Breslau.) HÖHN.

Anorganische Chemie.

H. A. Miers und **F. Isaac**, *Die Erstarrungstemperatur von Wasser in zugeschmolzenen Röhren.* Wird W. in zugeschmolzenen Röhren bei sinkender Temp. geschüttelt, so krystallisiert es zunächst in fächerigen Krystallen u. dann in einem Schauer, zwischen —1,6 und —2° (im Mittel für reines W. —1,9°). Dies stimmt mit der von PULFRICH gefundenen Temp. von stärkster Lichtbrechung überein. Wenn die Rohre Splitter enthalten (Glas, Granat, Bleiglanz, Blei), tritt die Kry-

Digitized by Google

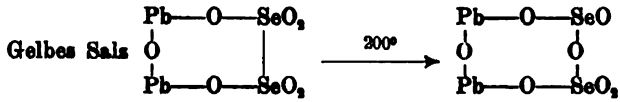
stallisation etwas früher ein (bei —0,4°). (Brit. Assoc. Rep. **1906**. 522; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Rudolf Schenck und **V. Falcke**, *Über das Wasserstoffpersulfid.* (Vgl. BLOCH, HÖHN, S. 218.) Die Vff. haben, um den Parallelismus zwischen dem Polyphosphorwasserstoff, $P_{12}H_6$, und dem Polyschwefelwasserstoff zu studieren, letzteren aus Kaliumpolysulfid hergestellt. Sie lösten 112 g KOH in 2 l W., sättigten die Lsg. unter Luftabschluß mit H_2S, gaben weitere 112 g KOH zu, dann in der Wärme etwa 250 g Schwefelblumen, kühlten die schnell filtrierte Lsg. und gossen sie in 2 l reine konz. HCl, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied, das sie nach 10 Minuten von der Fl. trennten, mit verd. HCl wuschen (Ausbeute 130 g), mit $CaCl_2$ trockneten und dann im Vakuum mittels einer GERYCKschen Ölluftpumpe destillierten. (Alle gebrauchten Gefäße dämpften sie und kochten sie mit H_2SO_4 aus zur Entfernung der oberflächlichen Alkalischicht.) Sie erhielten bei 43—50° (4—5 mm Druck) eine fast farblose, sehr flüchtige, sehr stark lichtbrechende, in ihrem Aussehen an frisch destillierten CS_2 erinnernde Fl. von $D.^{15}$ 1,56—1,61 (der niedrig sd. Fraktion; die höher sdd., bis 56°, zeigten Gelbfärbung und enthielten offenbar gel. S), deren Geruch an Campher und an langsam verbrennenden S erinnert. Sie zers. sich in Ggw. kleiner Alkalimengen oder durch spitze und rauhe Gegenstände in H_2S und S, löst sich in CS_2, Bzl., A. und Ä., zers. sich aber dabei, namentlich in äth. Lsg., in H_2S und S und ist lange beständig in trockenem, frisch destilliertem Bromoform. — Zur Analyse zersetzten die Vff. eine abgewogene Menge durch längeres Erhitzen mit Ä. unter Rückfluß in H_2S und S, wogen den zurückgebliebenen S und bestimmten den abgespaltenen H_2S mittels Jodjodkaliumlsg. Beide Bestimmungsarten, sowie die Best. des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung beim Auflösen in Bromoform zeigen, daß seine Zus. der Formel H_2S_3 eines *Wasserstofftrisulfids* entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2600—3. 25/7. [30/6.] Physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

L. Marino, *Über Strukturisomerie. Bereitung asymmetrischer Selenite.* Die Einw. von seleniger S. auf Bleidioxyd verläuft verschieden je nach den Bedingungen. Mit verd. S. findet auch bei längerem Kochen keine Reduktion statt; bei mittlerer Konzentration entsteht gewöhnliches *s. Selenit*, $PbSeO_3$, mit geringen Mengen *Seleniat*, $PbSeO_4$; bei starken Konzentrationen bildet sich dagegen neben gewöhnlichem Selenit ein gelbes *Salz*, $Pb_2Se_2O_7$. Zur Darst. des letzteren fügt man in einem 100 ccm-Gefäß zur Lsg. von 25 g SeO_2 in 25 ccm W. allmählich 20 g Na_2CO_3, 10 g H_2O und dann 30 g feuchtes PbO_2 (2 g = 0,94 PbO_2) u. erhitzt direkt unter Rühren bis zum Kochen u. zum Verschwinden jedes Körnchens PbO_2. — Vf. weist auf die Gefährlichkeit des Arbeitens mit konz. Lsgg. von *seleniger Säure* hin, die auf der Haut große lokale Schmerzen und Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Die Gefühlsempfindlichkeit eines verletzten Fingers vom Vf. kehrte z. B. erst nach etwa 2 Monaten wieder. — Feines, gelbes Krystallpulver auch bei mehrstdg. Erhitzen auf 200—250° nur Spuren von H_2SeO_3 verlierend, unl. in W., verd. H_2SO_4 und HNO_3, l. in mäßig konz. HCl unter Cl-Entw.; gibt beim längeren Kochen mit konz. HNO_3 gewöhnliches Selenit; macht aus einer auch nur essigsauren KJ-Lsg. sogleich Jod frei; gibt mit (10—15%) K_2CO_3 langsam PbO_2, sofort beim Kochen; völlig l. in KOH und NaOH; H_2S zers. unter Fällung des ganzen Pb und Se; entwickelt mit $H_2C_2O_4$-Lsg. beim Kochen quantitativ CO_2; unl. im Gegensatz zu $PbSeO_4$ in NH_3 bei Ggw. von Ammoniumtartrat. Beim 4—5-stdg. Digerieren von 1 g $Pb_2Se_2O_7$ mit 2 g K_2CO_3 in 50 ccm W. entsteht 1 Mol. PbO_2 und 1 Mol. PbO, ebenso fällt HNO_3 (4—5%ig.) aus der Lsg. von $Pb_2Se_2O_7$ in 15%ig. NaOH Pb_2O_3. Bei 6-stdg. Erhitzen auf 200° geht $Pb_2Se_2O_7$ in ein weißes *Isomeres*, $Pb_2Se_2O_7$, l. in k., verd.

Digitized by Google

HNO_3, über; liefert, mit Alkalicarbonaten gekocht, nicht mehr PbO_2 u. mit $H_2C_2O_4$ nicht mehr CO_2; H_2S gibt ein Mol. Bleiselenit und -seleniat. Im Gegensatz zum weißen ist das gelbe $Pb_2Se_2O_7$, bei 40—50° ½ Stde. mit $KMnO_4$ erhitzt, beständig; bei längerem Erhitzen auf 80° mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 wird H_2SeO_3 freigemacht und 2 Atome O zur Oxydation verbraucht. Auf Grund ihres Verhaltens nimmt Vf. für die beiden Isomeren die folgenden zwei Konstitutionsformeln an:



(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 858—66. 21/6.; Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 450—60. 9/9. Florens. Chem.-pharmaceut. Lab. des K. Inst. für höhere Studien.)
ROTH-Cöthen.

G. Pellini und **S. Pedrina**, *Selen und Jod.* Nach SCHNEIDER (POGGENDORFFs Ann. **129**. 627) bilden Selen u. Jod die beiden Verbb. Se_2J_2 und SeJ_4. Vff. haben diese Angaben im Hinblick auf die Unterss. von BOULOUCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1577; C. **1903**. II. 325) einer Prüfung untersogen. Bestimmt wurde der Gang der Schmelz- und Erstarrungskurven der Gemische von Jod und Selen verschiedener Zus. Nach den tabellarisch u. graphisch wiedergegebenen Resultaten bilden Selen und Jod miteinander keine Verbb. Das Eutektikum schm. bei 58° u. entspricht fast genau der angenommenen Verb. Se_2J_2. SCHNEIDER hatte es jedenfalls mit Gemischen bestimmter Zus., aber nicht mit wahren Verbb. zu tun. Nach den Unterss. der Vff. verhält sich also Selen gegen Jod ganz analog dem Schwefel. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 78—81. 15/7. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

M. C. Schuyten, *Über die Reaktionsfähigkeit der Halogene Cl, Br, J in bezug auf die Metalle im allgemeinen.* Vf. hat die frühere Arbeit über die Reaktionsfähigkeit der Halogene in bezug auf Hg (Chem.-Ztg. **31**. 1135; C. **1908**. I. 443) auf die meisten anderen Metalle ausgedehnt. Die Ergebnisse faßt er in folgender Tabelle zusammen:

	Cl	Br
J	Pb, Ag, Hg′; Hg″, — *Cu*, Cd, (Bi), — *As*, Sb, Sn; Zn, Mn, — *Fe‴*, Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, — *K*, Li.	Pb, Ag, Hg′; — *Hg″*, (Cu), Cd, (As), (Sb), (Sn); (Zn), Mn, (Fe‴), Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, K, Li.
Br	Pb, — *Ag*, Hg′; Hg″, Cu, Cd, (Bi), As, Sb, Sn; Zn, Mn, — *Fe‴*, Co, Ni, Cr, (Al); Ba, Sr, Ca, Mg; Na, K, Li.	

In der ersten Spalte stehen die Chloride, auf die J und Br nacheinander einwirken, in der zweiten die Bromide, auf welche J einwirkt. Dabei sind die Rkk. von Cl auf die Bromide und Jodide, sowie von Br auf die Jodide nicht berücksichtigt. Die kursiv gedruckten Symbole zeigen an, daß die betreffende Rk. negativ ausgefallen ist, d. h. es war keine Bindung des einwirkenden Halogens zu beobachten; die in Klammern gesetzten Symbole sind diejenigen Metalle, deren Halogenderivate infolge ihrer leichten Dissoziation in W. etc. nicht untersucht wurden. — Die angewandte Methode war folgende: Das zu untersuchende Halogenmetall wurde in einem Porzellantiegel mit wenig Halogen und W. vermischt, der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die größte Menge des Halogens verschwunden war, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Ausschütteln mit Chlf. auf freies Halogen geprüft, dann vorsichtig mit Chlorwasser behandelt und auf Violett- oder Braunfärbung untersucht; ergab

Digitized by Google

die erste Prüfung eine farblose, die zweite eine gefärbte Fl., so konnte mit Sicherheit auf Eintritt des betreffenden Halogens in das untersuchte Halogenmetall geschlossen werden. Auch die Unters. einer in W. unl. Halogenverb. läßt sich ohne weiteres ausführen, und die Einw. des Chlorwassers verläuft glatt bei unl. Rückständen. — In den Rückständen aus Hg_2Br_2 + J und AgCl + J läßt sich J am besten auf trockenem Wege mit konz. H_2SO_4 feststellen. Die Rk. $PbCl_2$ + J ist nur mit frischgefälltem, reinem $PbCl_2$ positiv. Aus $PbCl_2$ + Br konnte Br durch Schmelzen mit $KHSO_4$ isoliert werden. Wss. $MgBr_2$ löst J leicht ohne Färbung der Fl.; Zusatz von Chlorwasser gibt sofort starke Abscheidung von J. Wss. $SnCl_2$ und $SbCl_3$ nehmen begierig J u. Br beim Behandeln im Mörser auf; die milchigen Fll. werden durch weiteren Zusatz von Halogen wasserhell. Die Aufnahme von J durch $AsCl_3$ ist nur eine mechanische, was nicht bei $AsCl_3$ + Br der Fall ist. Einzelne Metalle werden deutlich oxydiert, so Hg_2Cl_2 durch J und Br, $PbCl_2$ und $MnCl_2$ durch Br. Die letzten Spuren des freien Halogens (J, Br) werden schnell nach Zusatz von Chlf. zur wss. Lsg. des Rückstandes auf dem Wasserbade vertrieben. Ob in obigen Rkk. eine reine Substitution oder eine Addition angenommen werden muß, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. (Chem.-Ztg. **32**. 619—20. 27/6. Antwerpen.) BUSCH.

Rudolf Ladenburg, *Über die Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff.* Die Angaben über die selektive Absorption von leuchtendem Wasserstoff widersprechen einander. Doch ist anzunehmen, daß man die Absorption wird messen können, falls sich der Wasserstoff in demselben Zustand befindet, in dem Selbstumkehrung der Linien beobachtet wurde. Ein ca. $1^1/_2$ mm weites Rohr trägt an den erweiterten Enden planparallele Verschlußplatten und auf seine Länge verteilt verschiedene Elektroden. So kann man die erste Hälfte des Rohres als Lichtquelle, die zweite als absorbierende Schicht benutzen. Beide Schichten sind in Serie geschaltet. Bei dieser Versuchsanordnung wird in der Tat an drei Linien, am stärksten an H_α, eine Absorption beobachtet (bis 60%). Die Absorption scheint dem bekannten logarithmischen Gesetz zu gehorchen; ferner scheint in gewissen Druckgrenzen auch das BEERsche Gesetz zu gelten. Die Extinktionskoeffizienten liegen bei den Verss. des Vfs. zwischen 10^{-6} und 10^{-7}. Der Vf. gibt schließlich eine Versuchsanordnung an, nach der man leicht das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs erhalten kann. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 550—61. 30/7. [3/7.*] Breslau. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Kempf und **Ed. Oehler**, *Über eine Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumperoxyd.* Eine wss.-alkal. Lsg. von *Ammoniumpersulfat* gibt beim Stehen große Mengen HNO_3 durch Oxydation von freigemachtem NH_3, während *Silberperoxyd* freies *Ammoniak* nur zu N oxydiert (KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3972; C. **1906**. I. 179). Diese auffallende Tatsache, daß das wesentlich stärkere Oxydationsmittel Silberperoxyd mit nur 3 O zu einer niedrigeren Oxydationsstufe oxydiert als das schwächere Oxydationsmittel (mit 8 O oxydierend), findet ihre Erklärung dadurch, daß Silberperoxyd mit einer erheblich größeren Reaktionsgeschwindigkeit wirkt als Überschwefelsäure, und steht im Einklang mit der Reaktionsstufenregel; es ist N als der — gegenüber oxydierenden Agenzien — unbeständigere Zwischenkörper, HNO_3 als das definitive Endprod. der Rk. zu betrachten. Silberperoxyd oxydiert größere Mengen NH_3 in wenigen Sekunden unter stürmischer Gasentw. vollständig zu N, alkal. Ammoniumpersulfat braucht zur B. von 0,6 g HNO_3 4 Tage. In weiterer Übereinstimmung mit dem Stufengesetz wird beim Kochen einer alkal. Ammoniumpersulfatlsg. (erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit) neben HNO_3 auch viel N gebildet. Die Wirkungsweise des Silberperoxyds

Digitized by Google

ist typisch für eine Reihe oxydierender Agenzien; die Vff. bezeichnen sie als „brisante" *Oxydationswirkung*. Ähnliches gilt wohl auch für Reduktionsprozesse.

Ein gleichzeitig stark alkal. Superoxyd, *Natriumperoxyd*, reagiert mit *Ammoniumpersulfat* bereits in festem, trockenem Zustand heftig, beim Reiben im Mörser von gleichen Teilen (Feuererscheinung und Rauchentw.), Erwärmen und Anzünden des Reaktionsgemisches (im geschlossenen Gefäß nicht mehr als je 0,5 g!), ferner beim Überleiten von CO_2 oder beim Befeuchten einer Stelle mit einem Tropfen W. oder sogar beim bloßen Stehen des Gemisches an der Luft infolge Wasseranziehung. Die Entzündungstemp. beträgt je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit bei raschem Erhitzen 135—140°, bei langsamerem 75° (Verpuffung) und hängt auch vom Feuchtigkeitsgrad ab. Die in einer CO-Atmosphäre ausgeführte Analyse der Reaktionsprodd. ergab (aus je 0,5 g der Komponenten) ein Gasgemisch von 18,1% N und 81,9% O wechselnd bis 40,6% N und 59,4% O, im Rückstand HNO_3 höchstens in Spuren, NH_3 viel unverändert gebliebenes. Es spielen sich beim Prozeß gleichzeitig oder unmittelbar hintereinander und sich gegenseitig bedingend mehrere Rkk. ab; durch das stark alkal. Na_2O_2 wird jedenfalls NH_3 in Freiheit gesetzt und dieses oxydiert nach: $(NH_4)_2S_2O_8 + 2Na_2O_2 = 2Na_2SO_4 + 4H_2O + N_2$; durch die hierbei freiwerdende Wärme und das gebildete W. werden noch nicht in Rk. getretene Teile der beiden endothermen Oxydationsmittel unter Entw. von viel O zers. (Na_2O_2 gibt entgegen von Literaturangaben langsam schon bei gewöhnlicher Temp. O ab). Auch bei dieser Rk. erfährt die Reaktionsstufenregel eine experimentelle Bestätigung. — Kein explosives Gemenge liegt vor, wenn Na_2O_2 durch NaOH oder $(NH_4)_2S_2O_8$ durch $(NH_4)_2SO_4$ oder $Na_2S_2O_8$ oder ein Gemenge der letzteren ersetzt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2576—80. 25/7. [15/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Prafulla Chandra Rây, *Lithiumnitrit und seine Zersetzung durch Hitze*. *Lithiumnitrit* krystallisiert mit $1H_2O$ und verhält sich beim Erhitzen wie die anderen Alkalinitrite. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 75. 30/3. Ausführl. Ref. nach Journ. Chem. Soc. London später.) FRANZ.

Frank E. Weston und **H. Russell Ellis**, *Die Reaktion zwischen Aluminium und Kohle*. Die Autoren sind der Ansicht, daß bei den bisherigen Beobachtungen über die Rk. zwischen beiden Elementen die Luft eine große Rolle gespielt hat, indem sich zunächst CO und CO_2 bildete, und bei der freigewordenen Hitze Al_2O_3, und daß die letztere Rk. wieder die B. von *Aluminiumcarbid* und *Aluminiumnitrid* begünstigte. Diese Ansicht stützt sich auf folgende durch Verss. gefundene, im Original beschriebene Ergebnisse. Die Rk. war am energischsten, wenn Holzkohle benutzt wurde. Alle solche Mischungen waren porös und enthielten viel Luft. Auch das Volumen der Kohle war verhältnismäßig größer als bei den anderen Mischungen. Die Holzkohle enthielt das Zehnfache ihres eigenen Volumens an O und N. — Mischungen von Kohlenstoff und Al waren wenig verändert, wenn sie vor der Erhitzung zur Rotglut mit der TÖPLERschen Pumpe evakuiert worden waren. Mischungen, über welche ein Luftstrom hinwegging, reagierten, bevor zur Rotglut erhitzt worden war. Die Rk. ging durch die ganze M. u. zeitigte Carbid, besonders Nitrid, und Oxyd. (Chem. News **97**. 219—26 u. 233—34. 8/5. u. 15/5.) MEUSSER.

Willis B. Holmes und **E. F. Manuel**, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Mangandioxyd*. Weitere Unterss. über den Gegenstand (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1277; C. **1907**. II. 1727) haben die Existenz des *Mangantrichlorids* bestätigt. Es scheint auch eine Cl-reichere Verb. des Mangans zu geben, doch können die früheren Angaben über die Existenz von *Mangantetrachlorid* nicht

Digitized by Google

aufrecht erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1192—93. Juli. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

Alberto Chilesotti, *Über die Verbindungen von Blei mit salpetriger Säure.* I. In der Literatur sind, abgesehen von den Bleinitratnitriten, 7 Bleinitrite beschrieben: $Pb(NO_2)_2H_2O$; $Pb(NO_2)_2Pb(OH)_2$ (BROMEIS); $Pb(NO_2)_2 \cdot 2PbO$ (PETERS, BROMEIS); $Pb(N_2O_4)Pb(OH)_2 \cdot 20PbO$ (LORENZ); $3Pb(NO_2)_2 \cdot 3Pb(OH)_2 \cdot 4PbO$; $3Pb(NO_2)_2Pb(OH)_2 \cdot 4PbO$ (PETERS); $4PbO \cdot N_2O_3 \cdot H_2O$ (CHEVREUL, PELIGOT, BROMEIS, LORENZ, BERZELIUS?). Zur Aufklärung der Frage, welche von diesen Körpern eigentliche Verbb. sind, zog Vf. die Phasenregel heran in Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen Base und Säure in der festen Phase und in der gesättigten Lsg. Vf. beschreibt zunächst die von ihm benutzten analytischen Methoden und gibt dann einen Überblick über die Literaturangaben betreffend *neutrales Bleinitrit*. Zu seiner Darst. wurden nach der von LANG vorgeschlagenen Rk.:

$$PbCl_2 + 2AgNO_2 = Pb(NO_2)_2 + 2AgCl$$

bei 25° gesättigte Lsgg. von $PbCl_2$ und $AgNO_2$ in den berechneten Volumen unter Vermeidung eines Überschusses an einem der Salze gemischt und die filtrierte Lsg. nach Ergänzung des fehlenden Salzes eingeengt, indem zunächst mit einer Kältemischung von Eis und Salz (Temp. —12 bis —15°) durch energisches Rühren das Volumen der Lsg. auf etwa $^1/_8$ gebracht und dann weiter im Exsiccator über H_2SO_4 konz. wurde. Es gelang so, das von LANG bereits unrein erhaltene *Hydrat* $Pb(NO_2)_2H_2O$ rein zu gewinnen, dagegen das wasserfreie Nitrit noch etwas verunreinigt durch PbO u. $Pb(NO_2)_2$. Elektrische Leitfähigkeitsbestst. direkt mit Lsgg. von $AgNO_2 + PbCl_2$ ergaben, daß bei stärkeren Konzentrationen die Leitfähigkeit des Bleinitrits weit niedriger ist als die entsprechende des Bleinitrats und Bleichlorids, daß dieselbe sich aber mit zunehmender Verdünnung der der beiden anderen Bleisalze nähert. Bei gleichen äquivalenten Konzentrationen und besonders in den stärkeren Konzentrationen sind die äquivalenten Leitfähigkeiten des Bleinitrits weit niedriger als die entsprechenden des Bleinitrats und Bleichlorids, was Vf. auf eine geringere Konzentration der Ionen zurückführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 824—34. 21/6. Turin. Elektrochem. Lab. des K. Polytechnikums.) ROTH-Cöthen.

Arthur Rosenheim, Julian Hertzmann und **Max Pritze**, *Über die komplexen Goldsulfite.* Komplexe Sulfite des dreiwertigen Goldes, z. B. die beiden Alkalisalze $[Au(SO_3)_4]K_5 \cdot 5H_2O$ und $[Au(SO_3)_4]Na_5 \cdot 14H_2O$, sind den Angaben E. FREMYS (Ann. Chim. et Phys. [3] **31**. 478; LIEBIGs Ann. **79**. 46) entsprechend verhältnismäßig beständig. Die goldschweflige Säure ist danach fünfbasisch. Komplexe Sulfite des einwertigen Goldes konnten die Vff. in reinem Zustand nicht erhalten. Die aus stark ammoniakal. Sulfitlsgg. auskrystallisierenden farblosen Salze sind sehr wahrscheinlich als Ammine komplexer Sulfite des dreiwertigen Goldes zu betrachten: $[Au'''(SO_3)_4]Au_3' \cdot 8NH_3 \cdot 6H_2O$ (Blättchen) und $\left[Au\begin{matrix}(SO_3)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K_3 \cdot 2H_2O$ (Nadeln). — Zur Darst. der Salze $[Au(SO_3)_4]K_5 \cdot 5H_2O$ und $[Au(SO_3)_4]Na_5 \cdot 14H_2O$ versetzt man eine konz. $AuCl_3$-Lsg. mit Alkali, bis das ausgeschiedene Goldhydroxyd als Aurat wieder in Lsg. gegangen ist, und gibt dann tropfenweise (unter Alkalischerhaltung der Lauge) Alkalidisulfitlsg. zu; tiefgelbe Krystallnadeln, beständig in alkal. Lauge, zers. sich in neutraler oder saurer Lsg. schnell in SO_2 und Au; die alkal. Lsg. entfärbt sich beim Erhitzen, und auf Zusatz von A. fällt Na_2SO_3 und wahrscheinlich ein Gemisch von Verbb. des 3- und 1-wertigen Au aus. Die von HAASE beschriebenen Verbb. $Au(SO_3)_2Na_3 \cdot 1{,}5H_2O$ u. $[Au(SO_3)_2]_3Ba_3 + aq.$ konnten

Digitized by Google

die Vff. nicht erhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 198—202. 25/7. [8/6.] Wissensch.-chem. Lab. Berlin N.) BLOCH.

Organische Chemie.

Latham Clarke, *Methyläthylisobutylmethan.* In Fortsetzung seiner Unterss. über *Octane* (vgl. S. 30) berichtet Vf. über die Synthese des *Methyläthylisobutylmethans* (*2,4-Dimethylhexans*), $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, die nach den beiden folgenden Methoden ausgeführt wurde.

1. Isopropylacetessigester wurde durch Verseifen in Methylisobutylketon übergeführt u. aus diesen durch Einw. von C_2H_5MgBr *2,4-Dimethyl-4-hexanol*, $CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, dargestellt. Das Carbinol wurde in das entsprechende Jodid verwandelt und dieses zu dem gewünschten Octan reduziert.

2. Aus sek. Butylalkohol wurde das entsprechende Jodid dargestellt und auf Natracetessigester einwirken gelassen. Der so erhaltene sek. Butylacetessigester wurde zum *4-Methyl-2-hexanon*, $CH_3COCH_2CH(CH_3)C_2H_5$, verseift und aus diesem Keton durch Einw. von CH_3MgJ *2,4-Dimethyl-2-hexanol*, $CH_3C(OH)(CH_3)CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, dargestellt. Dieses Carbinol wurde wieder in das entsprechende Jodid übergeführt und dann zum Octan reduziert. Es ist bemerkenswert, daß 4-Methyl-2-hexanon und das sehr ähnlich konstituierte, nur durch eine CH_2-Gruppe unterschiedene 4-Methyl-2-heptanon (l. c.) einen sehr ähnlichen, bananenartigen Geruch besitzen.

Als Ersatz für eine HEMPELsche Säule verwendet Vf. bei der fraktionierten Dest. kleiner Flüssigkeitsmengen ein ca. 1 m langes Stück Platindraht, auf den feine Glasperlen (5 mm lang bei 2 mm Durchmesser) aufgezogen werden. Der Draht mit den Perlen wird dann zu einem dem Durchmesser des Kolbenhalses entsprechenden Zylinder geformt. 10 cm des Drahtes läßt man frei und klemmt es so in den Kork ein, daß die Perlenspirale im Kolbenhals ungefähr 2 cm unterhalb des Seitenrohres beginnend den Raum bis zum Ansatz der Kugel einnimmt.

Die Methode zur Reduktion von Alkyljodiden zu den KW-stoffen wurde verbessert. Außerdem wird ein neues, ungesättigtes Alkylchlorid beschrieben.

Experimentelles. *2-Chlor-4-methyl-$\Delta^{1,2}$-amylen*, $(CH_3)_2CHCH_2CCl:CH_2$. B. 20 g Methylisobutylketon (Kp_{758} 118—118,2°, vgl. l. c.) wird mit 44 g PCl_5 in kleinen Anteilen behandelt und die schließlich entstandene Lsg. in 100 g k. W. gegossen. Das unter Abspaltung von HCl sich bildende Amylen wird mit W. HCl-frei gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp_{760} 102,5°, mischbar mit A., Bzl., Chlf. In wasserfreiem Ä. wirkt das Chlorid auf Mg-Späne fast nicht ein. Durch $KMnO_4$ wird es zu Isovaleriansäure oxydiert. — *2,4-Dimethyl-4-hexanol*, $C_8H_{18}O$. B. Auf ein Gemisch aus 6,2 g Mg u. 25 g C_2H_5Br läßt man 20 g Methylisobutylketon einwirken und extrahiert das Carbinol in der üblichen Weise. Eucalyptusartig riechende Fl., Kp_{768} 151°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Das durch Einw. von Jod und rotem P aus dem Carbinol entstehende *2,4-Dimethyl-4-jodhexan* kann durch Kochen mit HJ nicht zum Octan reduziert werden. Bei der Dest. geht es mit der konstant bei 126° sd. S. als farblose Fl. über. Die Reduktion zum Octan wurde durch Einw. kleiner Mengen konz. HCl auf eine dicke Paste aus Jodid und fein verteiltem Zn bewirkt. Nach ca. 2stdg. Schütteln schwimmt das Octan als Ölschicht auf der sauren Lsg. Man fügt dann einige Mg-Späne hinzu und entfernt nach ½ stdg. Stehen die Ölschicht. Das zurückbleibende Zn wird noch 2—3mal in gleicher Weise mit konz. HCl behandelt und gibt dabei weitere Mengen des Octans. Dieses wird über Na getrocknet und destilliert. *Methyläthylisobutylmethan* (*2,4-Dimethylhexan*), C_8H_{18}, bildet eine geruchlose, leicht bewegliche Fl., Kp_{762} 109,8—110°, $D.^{15}_{15}$ 0,7083, n_D = 1,3986 bei 25°.

Digitized by Google

Sek. Butylalkohol, $CH_3CHOHC_2H_5$, (vgl. NORRIS u. GREEN Amer. Chem. Journ. **26**. 307; C. **1901**. II. 1113) entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf Acetaldehyd. Kp.$_{762}$ 99°. Durch Jod und roten P wird er nahezu quantitativ in *sek. Butyljodid* übergeführt. Kp. 118—120°. *Sek. Butylacetessigsäureäthylester*, $CH_3COCH[CH(CH_3)C_2H_5]CO_2C_2H_5$. B. Eine Lsg. von 23 g Na in 300 g absol. A. kocht man 10 Stdn. lang mit 130 g Acetessigester u. 185 g sekundärem Butyljodid, destilliert den größten Teil des A. ab und gießt in W. Farbloses, ziemlich stark und charakteristisch riechendes Öl, Kp.$_{762}$ 210—211°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in k. kons. HNO_3, HCl, H_2SO_4 ohne Farbänderung und merkbare Zers. Bei 15stdg. Kochen mit 3 Mol. 10%ig. KOH geht es in *4-Methyl-2-hexanon*, $C_7H_{14}O$, über. Bananenähnlich riechende Fl., Kp.$_{762}$ 139°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, l. ohne Färbung oder Zers. in kons. HNO_3, HCl, H_2SO_4. Bei Einw. von 12 g Mg u. 75 g CH_3J auf 57 g des Ketons in 75 g Ä. entsteht *2,4-Dimethyl-2-hexanol*, $C_8H_{18}O$. Eucalyptusartig riechendes Öl, Kp.$_{762}$ 150—150,5°, mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Dieses Carbinol wurde genau wie 2,4-Dimethyl-4-hexanol in *2,4-Dimethyl-2-jodhexan* übergeführt und zum Methyläthylisobutylmethan reduziert. Die Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Octane erwiesen sich als in jeder Beziehung identisch. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1144—51. Juli. [28/3.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Gustav Moßler, *Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Laugen.* Bei der gegenseitigen Einw. von *Chloroform*, Alkohol u. Alkali wird neben *Ameisensäure* und *Kohlenoxyd* auch *Äthylen* gebildet. Die B. von CO überwiegt, während nur unter günstigsten Bedingungen etwas über die Hälfte des Chlf. zu Ameisensäure umgesetzt wird. — Die Verss. wurden einerseits unter Verwendung von alkoh. Lauge u. Chlf., andererseits durch Einw. eines Chlf.-A.-Gemisches auf gepulvertes Ätzkali ausgeführt. Bei der 1. Versuchsanordnung wurde das Verhältnis Chlf.: KOH, ferner die Konzentration der Lauge variiert, bei der 2. der A.-Gehalt des Chlf. — Bei Anwendung von überschüssigem Chlf. — mehr als zur völligen Umsetzung des KOH in KCl nötig ist — tritt die Rk. mit Lauge aus absol. A. bei 20% KOH von selbst ein und verläuft explosiv unter bedeutender Wärmeentw.; bei 5% KOH verläuft sie langsamer und mit mäßiger Wärmeentw., bei 1% KOH ist Erwärmen notwendig. Bei Verwendung von Lauge aus 50%ig. A. tritt durch den Wassergehalt Schichtenbildung ein und ist für Durchmischung zu sorgen; ferner ist Erwärmen notwendig. Verwendet man so viel Chlf., daß nach dessen völliger Umsetzung noch überschüssiges KOH vorhanden ist, so tritt die Rk. bei 20% KOH in absol. A. von selbst ein, bei 5 u. 1% KOH in absol. A., sowie bei 20, 5 und 1% KOH in 50%ig. A. muß sie durch Erwärmen unterstützt werden. Die Verss. ergaben, daß, wie bei Bromoform (vgl. LONG, LIEBIGs Ann. **194**. 23), konstant auf 3 Mol. CO 1 Mol. Äthylen entsteht. Dieses konstante Verhältnis wird aber nur gefunden, wenn die Menge des A. im Verhältnis zu der reagierenden Menge Chlf. sehr groß ist. Ameisensäure entsteht mehr, wenn KOH im Überschuß, als wenn Chlf. im Überschuß vorhanden ist. Lauge aus absol. A. bei weniger Ameisensäure als wasserhaltige Lauge der gleichen Konzentration.

Beim Auftropfen eines Chlf.-A.-Gemisches auf gepulvertes KOH verläuft die Rk. explosiv, solange die Alkoholmenge nicht zu groß ist, und ist bei 1% A. so heftig, daß zum Teil Verkohlung eintritt. Die Raktionsmasse färbt sich braun u. riecht nach Aldehydharz. Die gebildete Menge Äthylen nimmt mit dem Ansteigen des Alkoholgehaltes zu, bis bei dem Verhältnis von 1 Mol. Chlf.: 5 Mol. A. das Maximum von 25% erreicht ist. — Wie Bromoform reagiert auch Chlf. mit trockenem Ätzkali unter B. von CO; die Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam

Digitized by Google

und ohne Selbsterwärmung, rascher beim Einleiten durch Erwärmung unter Weitersieden des Chlf. Die dabei entstehende Ameisensäuremenge ist sehr gering; in der Kälte wurden 14,5 und 13,2, in der Wärme 5,5 und 3,6% des reagierenden Chlf. in Ameisensäure übergeführt.

Die B. von CO, C_2H_4 u. Ameisensäure aus Chlf., KOH u. A. läßt sich durch die Annahme erklären, daß ein Teil des Chlf. unter HCl-Abspaltung in den Körper CCl_2 übergeht, der im stat. nasc. mit A. weiter reagiert unter B. der labilen Ester $Cl \cdot C \cdot OC_2H_5$ u. $C(OC_2H_5)_2$; der saure Ester zerfällt in CO und C_2H_5Cl, das mit der alkoh. Lauge C_2H_4 gibt, der neutrale Ester wird unter B. von CO verseift. Aus dem konstanten Verhältnis von 3 Mol. CO : 1 Mol. C_2H_4 folgt, daß bei der B. der beiden Ester ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wenn auf 1 Mol. $Cl \cdot C \cdot OC_2H_5$ 2 Mol. $C(OC_2H_5)_2$ vorhanden sind. Die B. von Ameisensäure ist als eine getrennt verlaufende Rk. durch Verseifung anzusehen. — Die intermediäre B. des Körpers CCl_2 wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß beim Überleiten eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft über eine Ätzkalischicht *Phosgen* entsteht. (Monatshefte f. Chemie **29**. 573—81. 30/7. [14/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Allgem. Österr. Apoth.-Ver.) HÖHN.

Gustav Moßler, *Über die Zersetzung von Trichlorisopropylalkohol durch wässerige und alkoholische Lauge. Trichlorisopropylalkohol* wird durch wässerige Lauge in weitaus überwiegender Menge zu Kohlenoxyd und Acetaldehyd zers.; daneben entstehen in geringerer Menge Ameisen- u. Milchsäure. — Die Einw. alkoholischer Lauge führt dagegen hauptsächlich zu Ameisensäure und Acetaldehyd, in untergeordnetem Maße entsteht Milchsäure. Verläuft die Zers. durch Einw. von Wärme rasch, so entsteht eine geringe Menge CO, offenbar statt der entsprechenden Menge Ameisensäure. — Chloroform (vgl. vorstehendes Ref.) tritt bei diesem Abbau nicht als Zwischenprod. auf. Es dürfte unter primärer HCl-Abspaltung die Verb. $CH_3 \cdot C(OH) : CCl_2$ entstehen, die sofort unter dem weiteren Einfluß der Lauge die beiden Cl-Atome gegen O austauscht. Die entstehende Verb. $CH_3 \cdot C(OH) : CO$ zerfällt bei Ggw. von wss. Lauge einfach in Acetaldehyd und CO; in alkoh. Lauge erfolgt hydrolytische Zers., wodurch statt des CO dessen Hydrat HCO_2H entsteht. Wahrscheinlich wird unter Mitwirkung des A. intermediär Ameisensäureester gebildet und die Abspaltung der Gruppe CO als Ameisensäure statt des einfachen Zerfalles unter B. von CO durch den Einfluß des A. bedingt. (Monatshefte f. Chemie **29**. 583—90. 30/7. [14/5*.] Wien. Chem. Lab. d. Allgem. Österr. Apoth.-Ver.) HÖHN.

J. B. Senderens, *Katalytische Dehydratation organischer Verbindungen.* (Bull. Soc. Chim de France [4] **3**. 823—29. 20/7. — C. **1908**. II. 227.) DÜSTERBEHN.

Hugo Schrötter und **Richard Weitzenböck**, *Über die Zusammengehörigkeit des Cholesterins und der Cholalsäure mit dem Campher und dem Terpentinöl.* Die von den Vffn. mit WITT (vgl. S. 495) aus dem Cholesterin u. der Cholalsäure erhaltene *Rhisocholsäure*, $C_9H_6O_7$, entsteht durch die gleichen Reagenzien aus dem Campher und dem Terpentinöl und es ist, gleichviel welcher Konstitution diese S. ist, damit durch chemische Argumente nachgewiesen, daß diese Körper in genetischem Zusammenhange stehen, u. daß dem Cholesterin u. der Cholalsäure eine terpenartige Struktur zugrunde liegt. Damit ist zum ersten Male ein Vertreter der Terpene unter den Aufbauprodd. des tierischen Organismus nachgewiesen.

Man übergießt 60 g Campher in 3 Portionen mit der zwanzigfachen Menge von konz. H_2SO_4, fügt einige Tropfen Hg zu, erhitzt zuerst sehr langsam u. vorsichtig auf dem Wasserbade, dann, wenn das Gemisch wieder dünnflüssig geworden ist

Digitized by Google

(nach etwa $^1/_2$ Tag), rascher, bis weiße Dämpfe von H_2SO_4 entweichen, gießt in k. W., äthert die wss. Lsg. mehrere Tage in der Wärme aus und behandelt den nach dem Abdunsten des Ä. zurückbleibenden schwarzen Sirup mit kons. HNO_3 in der Wärme. Nach dem Umkrystallisieren aus W. erhält man 2—3 g, nach der Reinigung 0,5 g Rhizocholsäure. In gleicher Art, aber stürmischer u. verlustreicher erfolgt ihre B. aus Terpentinöl. (Monatshefte f. Chemie **29**. 395—98. 27/6. [8/4.] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) BLOCH.

S. Zeisel und **Béla v. Bittó**, *Über Kondensationsprodukte des Acetaldehyds aus der sechsten und zehnten Kohlenstoffreihe.* Ausgangsmaterial waren Nebenprodd. von Darstellungen des *Crotonaldehyds* durch Kondensation von *Acetaldehyd* mit kons. wss. Na-Acetatlsg., u. zwar einerseits ein braunes, bewegliches, zugleich mit dem Crotonaldehyd durch Wasserdampf übergetriebenes Öl, Kp. über 120° (A), andererseits ein braunes, dickes u. schweres, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl (B). — Nach dem Entsäuern mit $BaCO_3$ und nochmaliger Wasserdampfdest. wurden aus A durch wiederholte Vakuumdest. 2 Hauptfraktionen abgeschieden: Fraktion vom $Kp._{24—26}$ 55—60°, besteht aus der *Verb.* C_6H_8O (Aldehyd mit 2 Äthylenbindungen); hellgelbes Öl, leichter als W., von anfangs unangenehmem, später blumigem Geruch, Kp. 141—143°. Oxydiert sich leicht an der Luft unter B. saurer Stoffe und eines indifferenten Harzes, reduziert ammoniakal. Silberlsg., gibt mit Nitroprussidnatrium und Dinitrobenzol Rotfärbung, mit fuchsinschwefliger S. Violettfärbung, l. in Na-Disulfitlsg. Gibt ein Oxim- und Phenylhydrazon, die aber beide sehr labil sind. Addiert 4 Atome Br. Durch Oydation mit $KMnO_4$ oder freiem O konnte kein definierbares Hauptprod. erhalten werden. — Die 2. Hauptfraktion von A hatte $Kp._{24—26}$ 75—80°, enthält die mit obiger kernisomeren *Verb.* C_6H_8O (vgl. KEKULÉ, LIEBIGs Ann. **162**. 105), die sich chemisch ebenso verhält. Der Geruch ist ähnlich, ohne den blumigen Nachgeruch.

Aus B wurde nach dem Entsäuern eine Hauptfraktion vom $Kp._{16,5}$ 159—163° erhalten, die die Zus. $C_{10}H_{14}O_2$ hat. Die Verb. enthält eines ihrer O-Atome als Aldehydsauerstoff, das andere bestimmt nicht als Hydroxyl-, sondern als Brückensauerstoff. Gelbes Öl von schwachem, an Coniferenharz erinnerndem Geruch, schwerer als W., von Olivenölkonsistenz. Gibt die Aldehydrkk., aber mit Hydroxylamin u. Phenylhydrazin kein genügend definierbare Prodd. Durch H. STRACHE wurde nachgewiesen, daß nur das eine der beiden O-Atome gegen Phenylhydrazin reaktiv ist. Die Verb. ist bei gewöhnlichem Druck zum Teil unzersetzlich destillierbar, Kp. 280—290°; durch Essigsäureanhydrid nicht acetylierbar. Färbt sich in alkoh. Lsg. mit kons. H_2SO_4 braun, mit Anilin in Eg. erst gelb, dann bräunlich orangerot; mit Phloroglucin und kons. HCl entsteht in sd. Eg. eine ziegelrote Ausscheidung, mit Resorcin ein rotes Kondensationsprod. Möglicherweise enthält also die Verb. einen Sauerstoff-Kohlenstoffring. Br wird rasch addiert, es spaltet sich aber sofort HBr ab. Durch Oxydation entstehen teils indifferente, in W. unl. Harze, teils sirupöse SS. mit amorphen Salzen. (Monatshefte f. Chemie **29**. 591—605. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen.* Zweite Mitteilung. *Die Einwirkung von Zinkstaub und Eisen auf Formaldehydlösungen; die Einwirkung von Zinkstaub auf Traubenzucker.* Im Anschluß an die Angaben seiner ersten Mitteilung (S. 853) beschreibt Vf. die Einzelheiten der Rkk. Nach 75-stg. Kochen von 100 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. mit 20 g Zinkstaub ist der Formaldehyd verschwunden. Aus dem Dampfdestillat lassen sich *Methylglyoxalosazon* und *Diacetylosazon* isolieren, wodurch die B. von *Acetol* und *Methylketol* erwiesen ist. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich nach Entfernung des Zinks *Polyoxysäuren*

Digitized by Google

und inaktiver, nicht gärungsfähiger Zucker nachweisen. Acetol und Methylketol entstehen auch durch 80-stdg. Kochen von 3 g Fe reductum mit 50 ccm Formaldehydlsg.; daneben entsteht reichlich *Ameisensäure*.

Auch Traubenzucker liefert beim Kochen mit Zinkstaub neben einem nicht näher untersuchten Gemisch von Polyoxysäuren Acetol und Methylketol, aber keine Milchsäure. (Biochem. Ztschr. **12**. 466—72. 22/8. [17/7.] Berlin. Biochem. Abteil. des RUD. VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

F. Bodroux und **F. Taboury**, *Einwirkung von Calciumcarbid auf einige Ketone.* Reines *Aceton* (Disulfitaceton) reagiert mit fein pulverisiertem Calciumcarbid sofort unter Entw. von Acetylen und B. einer gelben Fl., welche aus einem Gemisch von unverändertem Aceton, Mesityloxyd und höher sd. Prodd. besteht. Um die B. der höher sd. Prodd. möglichst zu verringern, haben Vff. folgenden Weg eingeschlagen. Ein 2 l fassender Rundkolben wurde mit einem vertikalen Aufbau versehen, der aus einem Aufsatz von 1000 ccm, einem solchen von 500 ccm, einem Soxhletapp. von 100 ccm Fassungsvermögen und einem Rückflußkühler bestand. Der Rundkolben wurde mit 1 kg Aceton, der 500 ccm-Aufsatz mit haselnußgroßen Stücken Calciumcarbid beschickt. Der 1000 ccm-Aufsatz enthielt einen am unteren Ende des 500 ccm-Aufsatzes aufgehängten Leinwandsack von ca. 700 ccm Fassungsvermögen, der an seinem oberen Teil mehrere kleine Öffnungen als Durchlaß für die Acetondämpfe besaß und dazu bestimmt war, den während der Operation gebildeten Kalk und die mitgerissenen Stückchen Carbid zurückzuhalten. Der Inhalt des Kolbens wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis — nach etwa 4 Stdn. — sich der Soxhletapp. nur noch schwierig füllte. Bei dieser Arbeitsweise entsteht als Hauptprod. *Mesityloxyd* in einer Ausbeute von 50%. — Das käufliche Aceton des Handels, Kp. 56—58°, reagiert mit pulverisiertem Calciumcarbid überhaupt nicht, mit dem gekörnten Carbid erst nach ½—1 Stde., liefert aber immer noch befriedigende Ausbeuten von Mesityloxyd.

Reines *Butanon* liefert unter den gleichen Bedingungen 20% einer angenehm riechenden Fl. vom Kp.$_{760}$ 164—166°, Kp.$_{20}$ 66—68°, D.^{20} 0,853, in der entweder *Methyl-5-hepten-4-on-3*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, oder *Dimethyl-3,4-hexen-3-on-2*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, oder ein Gemisch beider vorliegt. Käufliches Butanon lieferte 26% einer zwischen 160 und 170° sd. Fl. — *Pentanon-3* reagiert mit dem Calciumcarbid nicht. — *Acetophenon* reagiert nur mit dem gekörnten Carbid unter Atmosphärendruck und bildet dabei eine gummiartige M. — Es scheinen also nur Ketone mit der Gruppe $-CO \cdot CH_3$ unter den angegebenen Versuchsbedingungen durch Calciumcarbid kondensiert zu werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 829—33. 20/7. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Frances Chick und **Norman Thomas Mortimer Wilsmore**, *Einige Reaktionen des Ketens* (vgl. S. 229). Das beste Ausgangsmaterial für die Darst. des *Ketens* nach dem pyrogenen Verf. ist Essigsäureanhydrid, aus dem ca. 10% an reinem Keten erhalten werden; Aceton wird zwar leichter zers., doch ist das entstehende Prod. meistens zu unrein; Eg. wird durch den Hitzdraht nicht verändert. Alle Verss. zur Darst. von Glykolaldehyd aus Keten durch Anlagerung von W. ergaben nur Essigsäure; die früher dem Glykolaldehyd zugeschriebene Aldehydrk. ist auf eine geringe Verunreinigung des Ketens durch Formaldehyd zurückzuführen. Mit A. entsteht ebenfalls nur Essigester. Gasförmiges Keten löst sich bei gewöhnlicher Temp. in Bzl., Chlf., CCl_4 und Ä. nur wenig, dagegen leicht in Aceton und Essigsäureanhydrid; fl. Keten mischt sich mit den meisten organischen Fll. Keten verbindet sich mit fl. HCl zu *Acetylchlorid*, mit fl. H_2S zu *Thioessigsäureanhydrid*, Kp. 55—58°. Mit Oxamid, Benzamid, Nitroanilin, Acetylchlorid, Amylnitrit, Äthyl-

Digitized by Google

jodid und fl. Dicyan reagiert Keten nicht; mit wasserfreiem Cyanwasserstoff tritt eine langsame Rk. ein, doch scheint hierbei Acetylcyanid nicht gebildet zu werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 77—78. 30/3.) FRANZ.

Wilhelm Steinkopf, *Notiz über die Darstellung halogensubstituierter Acetonitrile.* (Vgl. v. BRAUN, S. 696 u. 700.) Vf. empfiehlt, bei der Darst. von *Chloracetonitril* nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2417; C. **96**. II. 1023) nicht aus einer Kupferretorte, sondern aus einem 1 l-Rundkolben die Mischung von Amid und P_2O_5 zu destillieren u. um das Sublimieren des Chloracetamids zu verhindern, die Dest. bei ca. 200 mm Druck zu beginnen und erst zum Schluß das Vakuum bis auf 11 mm zu steigern. Man erhält so eine Rohausbeute von 70%. — Für die Darst. von Dichloracetonitril hat Vf. früher (vgl. STEINKOPF u. BOHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1638; C. **1907**. I. 1783) dasselbe Hilfsmittel empfohlen; beim *Trichloracetonitril* destilliert man am besten anfangs ganz ohne Luftverdünnung u. erst zum Schluß im Vakuum, beim *Tribromacetonitril* überhaupt ohne Vakuum. — Zur Darst. von Brom- und Jodacetonitril hält Vf. die Methode aus Bromacetamid und P_2O_5, bezw. aus Chloracetonitril und KJ für einfacher als die von v. BRAUN angegebene (l. c.). — Daß das Arbeiten mit Jodacetonitril trotz seiner relativen Schwerflüchtigkeit zuweilen sehr unangenehm sein kann, beweist der Umstand, daß Vf. beim Arbeiten damit in offenen Gefäßen bei 0° dick angeschwollene, stark juckende Hände bekam. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2540—42. 25/7. [3/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BUSCH.

Eugenio Morelli, *Verseifung der Fette mittels Hydroxylamins.* Ester einwertiger Alkohole geben nach JEANRENAUD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1270) mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren, die den SS. entsprechen, welche den betreffenden Estern zugrunde liegen:

$$C_6H_5CO_2C_2H_5 + NH_2(OH) = C_6H_5C(:NOH)OH + C_2H_5OH.$$

Ganz analog liefern die Ester des Glycerins mit Hydroxylamin Hydroxamderivate der das betreffende Glycerid bildenden Fettsäuren:

$$C_3H_5(OOR)_3 + 3NH_2OH = C_3H_5(OH)_3 + 3R(NOH)(OH).$$

Man gelangt so zu den charakteristischen Hydroxamsäuren, die höher schm. als ihre Stammsäuren. Vf. hat zunächst Glyceride von KAHLBAUM zu seinen Verss. benutzt.

Experimenteller Teil. a) *Stearinhydroxamsäure*, $C_{17}H_{35}C(:NOH)OH$. B. Man fügt eine Lsg. von 1,8 Hydroxylaminchlorhydrat in sd. Methylalkohol zu einer Lsg. von 1,3 g Na in A., gibt zur filtrierten Lsg. 5 g Tristearin, rührt durch, läßt 1 Stde. stehen und erhitzt auf dem Wasserbade (Ausbeute 5,4 g Salz). Krystalle (aus A.), $C_{18}H_{37}O_2N$, F. 104°, unl. in W., fast unl. in PAe., wl. in k. A. und Bzl., swl. in Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ die Rotviolettfärbung der Hydroxamsäuren. Zerfällt in alkoh. Lsg. mit 25%ig. H_2SO_4 erhitzt in Stearinsäure und Hydroxylaminsulfat. — b) *Palmitinhydroxamsäure*, $C_{15}H_{31}C(:NOH)(OH)$. B. Wie vorher beschrieben, aus 0,9 g Hydroxylaminchlorhydrat in CH_3OH, 0,6 g Na in C_2H_5OH und 2,5 g Tripalmitin (Ausbeute 2,05 g an Salz) Krystalle (aus A). — $C_{16}H_{33}O_2N$, F. 99°; zeigt das Verhalten von a), mehr l. in A. als a). — c) *Oleinhydroxamsäure*, $C_{17}H_{33}C(:NOH)(OH)$. B. wie a) unter Anwendung von 5 g Triolein. Sehr dünne Nadeln (aus PAe.). — $C_{18}H_{35}O_2N$, F. 61°, sll. in den meisten Solvenzien. — Die verschiedene Löslichkeit der beschriebenen SS. dürfte ihre Trennung gestatten. Ein Gemisch gleicher Teile von a) und b) schm. bei 95°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 74—78. 19/7. Florenz. Chem.-pharmazeut. Lab. des K. Inst. für höhere Studien.) ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

Hermann Leuchs und **Frederick B. La Forge**, *Über die Isomerie der Carbäthoxyldiglycylglycinester und die Beständigkeit von N-Carbonsäuren.* Die Unterss. über die Isomerie der Carbäthoxyldiglycylglycinester bestätigen die bei den niederen Homologen aufgestellte Theorie (vgl. LEUCHS, MANASSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3235; C. **1907**. II. 973) und erweitern sie nach einigen Richtungen. Der Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester verwandelt sich, mit 2 Mol. Alkali verseift, in eine zweibasische N-Carbonsäure, aus welcher mit Äthyljodid der isomere Ester der β-Reihe entsteht, der seine Zugehörigkeit zur β-Reihe durch den leichten Übergang in einen Lactonester anzeigt. Die Lactonbildung zeigt die Dicarbonsäure schon beim Erwärmen oder bei Behandlung mit alkoh. HCl. Der Ester verliert bei der Verseifung mit Baryt nicht 1 Mol. CO_2, es kann wieder eine zweibasische N-Carbonsäure, $HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, isoliert werden. Danach sind auch entfernter als in γ,d-Stellung zum N-Carboxyl befindliche Lactamgruppen befähigt, die Umlagerung zu erleiden, damit selbst stabil zu werden u. den Rest $N \cdot CO_2H$ stabil zu machen. Erst Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycyl-N-phenylglycin, in dem auch die zweite Lactamgruppe substituiert ist, gibt vollständige CO_2-Abspaltung unter B. eines Körpers von den Eigenschaften eines Peptids. — Die Isomerie der *Carbäthoxyldiglycylglycinester* ist durch folgende Formeln auszudrücken: α-Form: $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (I.), β-Form: $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (II.).

Die beträchtliche Abspaltung von CO_2 bei der Verseifung von Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycylglycin hat ihren Grund in zwei verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Reaktionsfolgen, einmal der Umlagerung des Diesters oder der vorher entstehenden Estersäure in die β-Form und der nachfolgenden schnellen Verseifung des β-Esters zu zweibasischen S., dann in der direkten Verseifung der nicht umgelagerten Estersäure mit sofort folgender CO_2-Abspaltung. Beide primären Rkk. verlaufen mit sehr ungleichen Geschwindigkeiten, die Geschwindigkeit der Umlagerung scheint durch $CO(NC_6H_5)$ verzögert zu werden. Auch beim *Carbäthoxylglycylglycin* verläuft die Rk. teilweise im Sinne einer direkten Verseifung, 2 Äquivalente $Ba(OH)_2$ spalten in 15 Min. 4% CO_2 ab und es müssen sich 4% Peptid bilden. Danach ist theoretisch die Möglichkeit einer *Synthese von Peptiden* (nicht nur am N substituierten) gegeben, der aber praktisch wohl keine Bedeutung zukommt. — Bei der Substitution am N hat die Phenylgruppe keine spezifische Wrkg.; auch der Methyl enthaltende Carbäthoxylglycylsarkosinester spaltete bei völliger Verseifung CO_2 ab, ohne eine beständige N-Carbonsäure zu bilden.

Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester (α-Reihe), $C_{17}H_{23}O_6N_3 = C_2H_5O_2C \cdot NC_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; man gibt zu einer Chlf.-Lsg. von 10 g Glycylglycinester unter Eiskühlung eine aus 7 g der S. dargestellte äth. Lsg. von Carbäthoxyl-N-phenylglycylchlorid; kleine weiße Nadeln, F. 135—136° (aus Bzl.), sll. in Chlf., Aceton und Eg., ll. in A., wl. in k. Bzl., fast unl. in Ä., gibt mit 1 Mol. NaOH das *freie Glycin* (der α-Reihe), $C_{15}H_{19}O_6N_3$; es entsteht auch aus Carbäthoxylphenylglycylchlorid u. Glycylglycin; Krystalle (aus Essigester), wasserhaltige Nadeln (aus h. W.), F. 145—146°, ll. in A., swl. in h. Essigester, swl. in Bzl. und Chlf.; gibt, wenn man es (3 g) 1 Stde. mit 17,7 ccm $^1/_1$-n. NaOH auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit 15 ccm mehr als der äquivalenten Menge HCl u. 90 ccm W. 5 Min. lang kocht, das Lacton der *Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure* der β-Reihe, $C_{13}H_{13}O_5N_3 = \underbrace{CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO}_{\text{———————}} : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; Nadeln, F. 212—213° (korr.) aus 100 Tln. h. W., sll. in Eg., wl. in A. und Essigester, swl. in k. W. — *Lactonester* der β-Reihe, $C_{15}H_{17}O_5N_3$; aus der Lactonsäure und alkoh. HCl; Nadeln, F. 182—183° (korr.) aus A., sll. in Aceton u. Chlf., l. in Essigester, wl. in W. und Bzl. — *N-Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure*

Digitized by Google

der β-Reihe, $C_{13}H_{16}O_6N_2$ = $HO_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester der α-Reihe bei kurzem Kochen mit wenig überschüss. HCl und raschem Abkühlen; perlmutterglänzende Blättchen, F. 212° (korr.); geht beim Kochen der wss. Lsg. oder mit verd. HCl in das Lacton der Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure der β-Reihe über. — $Ag_2 \cdot C_{13}H_{15}O_6N_2$; weißer, flockiger Nd.; gibt (2,5 g) mit 100 ccm A. u. 1,6 g Äthyljodid beim Schütteln *Carbäthoxyl-N-phenylglycylglycylglycinester* der β-Reihe, $C_2H_5O_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, zähes, fast farbloses Öl, sll. in A., Bzl., fast unl. in W. und Ä., unl. in Na_2CO_3; gibt mit alkoh. HCl auf dem Wasserbad den Lactonester der Phenylglycylglycylglycin-N-carbonsäure (vgl. oben).

Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycin, $C_{13}H_{16}O_5N_2$; aus dem Ester u. 1,1 Mol. $^1/_1$-n. Lauge; vierseitige, oft mandelförmig abgerundete Tafeln (aus h. Bzl.), F. 133—134°; sll. in A., Essigester und Chlf., wl. in h. Bzl., ll. in Ä. im ölförmigen, fast unl. im krystallisierten Zustand; gibt (2 g) mit 15 ccm Acetylchlorid und 1,5 g PCl_5 bei 0° das Säurechlorid u. dieses in äth. Lsg. mit 3 Mol. Glycinester unter Kühlung mit Eis *Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycylglycinester*, $C_{17}H_{23}O_6N_3$ = $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; prismatische Säulen (aus h. W.), F. 142 bis 143° (144—145° korr.), ll. in Chlf. und A., sll. in h. W., l. in Essigester, swl. in Ä.; gibt mit $Ba(OH)_2$ *Glycyl-N-phenylglycylglycin-N-carbonsäure*, dessen Ag-Salz, $Ag_2C_{13}H_{15}O_6N_3$, ein weißer, voluminöser Nd. ist. — *Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycyl-N-phenylglycin*, $C_{21}H_{23}O_6N_3$; man stellt aus 5 g Carbäthoxylglycyl-N-phenylglycin, Acetylchlorid u. PCl_5 das Chlorid her, bringt dieses in äth. Lsg. mit einer Lsg. von 9,5 g Phenylglycinester in 40 ccm Ä. bei 0° zusammen und verseift den leimartigen Ester mit $^1/_1$-n. NaOH; kleine, zu Kugeln vereinigte Krystalle (aus Essigester) mit 1 Mol. Krystallwasser, F. 128—130° unter Aufschäumen; swl. in W., sll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester, Bzl. und Ä.; spaltet bei der Verseifung CO_2 ab. — *Carbäthoxylglycylsarkosinester*, $C_{10}H_{18}O_5N_2$ = $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; aus dem Säurechlorid aus 6 g Carbäthoxylglycin (u. Thionylchlorid) in 40 ccm Ä. mit Sarkosinester (aus 18 g Hydrochlorid) u. 100 ccm Ä. bei 0°. Prismen (aus Ä.), F. 54—55°, sll. in A., W., Essigester und Bzl., ll. in h. Ä., fast unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2586—96. 25/7. [11/7.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

P. Carré, *Über das Lacton der Dioxy-3,4-buttersäure.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 834—35. 20/7. — C. **1908**. II. 298.) DÜSTERBEHN.

C. Haeussermann, *Zur Kenntnis der Xyloidine.* III. (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**. 426; C. **1908**. I. 1382.) Die aus den Lagg. der Stärke in HNO_3 auf Zusatz von W. ausfallenden Stärkenitrate werden am besten für sich betrachtet. Es empfiehlt sich, nur noch diejenigen Präparate als Xyloidine zu bezeichnen, die auf Grund folgender Verfahren erhalten werden: 1. durch Erwärmen von Holzfaser, Baumwolle, Filtrierpapier, Hydratcellulose oder Acidcellulose-lacton, sowie von Pyroxylinen mit HNO_3 (D. über 1,4) bis zum Verschwinden dieser Stoffe und darauffolgendes Eingießen der Lsg. in W. oder auch in konz. H_2SO_4. — 2. Durch Verflüssigen loser Baumwolle mit k. HNO_3 (D. 1,47) und längeres Stehenlassen der Fl. oder auch Vermengen derselben mit Wasser. Gedrehte oder verfilzte Fasern werden dabei nicht verflüssigt. — 3. Durch Auflösen von Baumwolle in konz. H_2SO_4 bei niedriger Temp. und Zufließenlassen von konz. HNO_3 unter Kühlung. — Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit W., Trocknen und Zerreiben stellen die Xyloidine weiße, amorphe, nicht einheitliche Pulver dar. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengwesen **3**. 305—6. 15/8. Ludwigsburg.) HÖHN.

Digitized by Google

John Cannell Cain, *Notiz über die Oxydation von Phenylhydrazin durch Caro'sche Säure.* Zur Erklärung des Verlaufes der Oxydation aromatischer Hydrazine durch freien Sauerstoff oder andere Oxydationsmittel zu Stickstoff und den entsprechenden KW-stoffen hat CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London **93**. 270; C. **1908**. I. 1386) hypothetische Oxyhydrazine als Zwischenprodd. angenommen. Ein Anzeichen für die Existenz eines solchen Zwischenprod. läßt sich nun aber beobachten, wenn man *Phenylhydrazin* (1 Mol.) in k., neutraler, wss., mit Ä. gesättigter Lsg. mit CAROscher S. (= 1 O) oxydiert, wobei zunächst eine grünlichgelbe Färbung auftritt, welche nach einigen Sek. unter lebhafter N-Entw. u. Abscheidung von Bzl. in Gelb übergeht. Neben Bzl. entsteht nur noch Azobenzol, aber keine Diazoverb. Dasselbe Resultat erzielt man, wenn man die doppelte Menge CAROscher S. anwendet oder in schwach saurer oder alkal. Lsg. arbeitet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die gelbgrüne Farbe auf die Ggw. des Oxyhydrazins zurückzuführen ist, das dann nach I. zerfällt, während eine Zers. nach II. zu Hydrazobenzol führt,

$$\begin{array}{l} R\cdot N\cdot H \\ H\cdot N\cdot OH \end{array} \overset{\text{I.}}{=} \begin{array}{l} R \\ H \end{array} + N_2 + H_2O \qquad \begin{array}{l} R\cdot NH\cdot NH\cdot OH \\ R\cdot NH\cdot NH\cdot OH \end{array} \overset{\text{II.}}{=} \begin{array}{l} R\cdot NH \\ R\cdot NH \end{array} + N_2 + 2H_2O$$

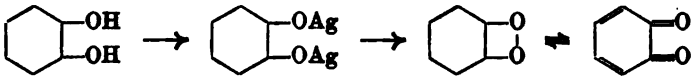
durch dessen weitere Oxydation dann Azobenzol entstehen würde. Für diese Auffassung spricht die von CHATTAWAY erwähnte Isolierung einer kleinen Menge einer weißen, krystallisierten Substanz vom F. 125°, die sehr wohl Hydrazobenzol gewesen sein kann. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 76—77. 30/3.) FRANZ.

T. Silbermann und **N. Ozorovitz**, *Zur Erkennung und Identifizierung der zweiwertigen Phenole. Eine sehr empfindliche Resorcinreaktion.* Die zweiwertigen Phenole geben mit Formaldehyd in s. Lsg.. charakteristische, harzartige, in allen gebräuchlichen Solventien unl. Kondensationsprodd. Erhitzt man etwas *Resorcin* mit Formaldehyd unter Zusatz von etwas HCl oder H_2SO_4, so fallen nach kurzer Zeit sehr voluminöse, etwas rotstichig weiße Flocken aus, die beim Eintragen in konz. H_2SO_4 oder Erhitzen mit konz. HCl feurig carminrot werden, auf Zusatz von W. oder beim Neutralisieren der S. wird die Farbe wieder heller und geht durch Gelbrot schließlich in Orange über. Sowohl das carminrote wie das orangefarbige Prod. verfärben sich mit Alkalien in Bordeauxrot, das durch Zusatz von W. nicht mehr verändert wird. Resorcin gibt noch in einer s. Lsg. 1 : 100000 mit Formaldehyd eine weiße Trübung, die mit viel HCl rosarot wird; beim Übersättigen mit NaOH entsteht eine rote Lsg. — *Brenzcatechin* gibt mit Formaldehyd in s. Lsg. weiße Flocken mit gelblichem Stich, die beim Kochen mit konz. HCl violettbraun werden. Beim Verdünnen oder Neutralisieren der S. wird die M. fleischfarben, mit überschüssigem Alkali grünlichbraun. — *Hydrochinon* benötigt für die Kondensation mit Formaldehyd mehr Säure (für 100 ccm Lsg. 10 ccm konz. HCl). Die entstehenden violettstichig weißen Flocken werden mit sd. konz. HCl hell gelbbraun, dann beim Verd. oder Neutralisieren der S. heller gelbbraun, auf Zusatz von Alkali olivengrün. (Bulet. Societ. de Sciinte din Bucuresci **17**. 41—42. Jan.-April. Bukarest, Passagiul Român, Chem. Lab. d. Vff.) HÖHN.

Richard Willstätter und **Fritz Müller**, *Zwei Formen von o-Chinon.* (XVI. Mitteilung über Chinoide; XV. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1458; C. **1908**. I. 2089.) Oxydiert man Brenzcatechin in indifferenten Lsgg. mit Ag_2O, so entsteht o-Chinon, das sich nach dem Einengen in leuchtendroten Krystallen abscheidet (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4744; C. **1905**. I. 361). Führt man die Oxydation sehr rasch aus und vermeidet Erwärmen, so scheidet sich zunächst eine in farblosen Prismen krystallisierende Form des Chinons ab, die sehr unbeständig

Digitized by Google

ist und sich schnell in die gewönliche rote Form des Chinons verwandelt. Es ist dies ein Fall der *Chromoisomerie* nach HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 330; Ztschr. f. angew. Ch. **20**. 1891; HANTZSCH, HILSCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1171; C. **1908**. I. 1882), doch weicht die Anschauung der Vff. in bezug auf die Formulierung von HANTZSCHs Anschauung ab: den Vff. erscheint das o-Chinon von der Superoxydstruktur als ein Benzolderivat mit wesentlich den gleichen Bindungsverhältnissen wie das Brenzcatechin; danach dürfte es auch optisch dem Brenzcatechin ähnlich, also die farblose Modifikation sein. Andererseits ist das ketoide Chinon kein Benzolderivat, sondern hat ein System von Doppelbindungen, wie es immer, auch bei O-freien Verbb., Farbe bedingt. Der Vergleich mit den zwei Formen des o-Chinons ermöglicht auch ein Urteil über die Konstitution der übrigen Chinone. — Die B. des o-Chinons zeigen folgende Formeln an:



Zu 1,5 g gefälltem, gut ausgewaschenem und getrocknetem Silberoxyd (12 mal mit W. und je 6 mal mit Aceton und mit wasserfreiem Ä. dekantiert) u. geglühtem Na_2SO_4 (ca. 1,5 g), beide suspendiert in trockenem Ä. (7 ccm) fügt man unter kräftigem Schütteln die Lsg. von 0,07—0,08 g Brenzcatechin in 3 ccm wasserfreiem Ä., filtriert nach 15 Sek. rasch durch ein Filter, auf dem etwas Na_2SO_4 liegt, und vermischt das hellgrüne Filtrat vorsichtig ohne Schütteln mit dem gleichen Vol. PAe. oder filtriert in gekühlten PAe. oder kühlt das frische Filtrat schnell auf —15 bis —20°. Auch die Oxydation des Brenzcatechins in Bzl. ergibt beim gelinden Abkühlen der tiefgrünen Lsg. oder beim Versetzen mit PAe. die farblose Modifikation. Wesentlich für das Gelingen ist die Versuchsdauer u. die Einhaltung der Temp. (Für die *Darst. des roten, stabilen o-Benzochinons*, WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL a. a. O., genügt es zur Oxydation, nur $^1/_4$-Stde. zu schütteln).

Die in der Mutterlauge farblosen Krystalle werden nach dem Isolieren ein wenig gelblich oder schwach grünlich und, wenn sie sich nicht in die rote Modifikation verwandeln, unter Zers. braun und schließlich dunkel, sie verpuffen bisweilen beim Reiben mit dem Spatel u. beim Abheben vom Filter unter Ausstoßung von graubraunen Nebeln; sie entbinden in angesäuerter KJ-Lsg. sofort Jod, bläuen alkoh. Guajacharztinktur, oxydieren Hydrocörulignon zu Cörulignon u. werden durch SO_2-Lsg. zu Brenzcatechin reduziert. Das farblose Isomere ist in Ä. schwerer l. (mit grüner Farbe) als das rote. Seine wichtigste Eigenschaft ist die Umwandlung in das rote Isomere; sie erfolgt beim Schütteln oder Berühren mit einem Glasstab in der Fl., beim Betupfen der isolierten Krystalle etc. Statt der üblichen rhombenförmigen Täfelchen des roten Isomeren zeigen die aus der farblosen Form hervorgegangenen Krystallisationen klare, hellrote Prismen; selten sind Pseudomorphosen, korrodierte Prismen, aus Aggregaten roter Täfelchen bestehend. — Auch in der aus roten Krystallen bereiteten Lsg. von o-Chinon ist die farblose Modifikation nachweisbar, z. B. in der Lsg. in Ä. mit PAe. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen, wahrscheinlich treten auch Mischungen in Form fester Lsgg. auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2580—86. 25/4. [14/7.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechnikums Zürich.) BLOCH.

G. Bargellini und **M. Marantonio**, *Über das 2',4'-Dioxyhydrochalkon.* Hydrozimtsäure kondensiert sich mit Resorcin in Ggw. von $ZnCl_2$ nach der Gleichung:

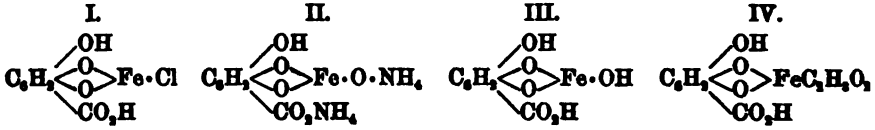
$$C_6H_5CH_2CH_2COOH + C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_5CH_2CH_2COC_6H_2(OH)_2$$

zum *2',4'-Dioxyhydrochalkon*. Zu diesem Zweck wurde eine innige Mischung von

Digitized by Google

30 g Hydrozimtsäure, 20 g Resorcin und 30 g geschm., gepulvertem $ZnCl_2$ 15 bis 20 Min. auf 140—150° erhitzt und die geschm. M. dann in etwa 200 ccm mit HCl angesäuertes W. gegossen (Ausbeute etwa 20 g; bei höherem, bezw. längerem Erhitzen entsteht als Nebenprod. in größeren Mengen ein stets auftretender, roter Farbstoff). Weiße Nädelchen (aus verd. Essigsäure). — $C_{15}H_{14}O_3$, F. 88°, sll. in A. und Essigsäure, wl. in sd. W., l. in kons. H_2SO_4 und Alkalien unter Gelbfärbung; die wss. Lsg. gibt mit etwas $FeCl_3$ eine Gelbfärbung. — *Monomethylester*, $C_{16}H_{16}O_3$. B. aus einer Lsg. von 5 g Dioxyhydrochalkon in 15 ccm 15%ig. NaOH durch 5 g Dimethylsulfat unter etwa ½-stdg. Rühren und Zusatz von verd. H_2SO_4 zu der von dem sich abscheidenden weißen Körper (Dimethylester s. u.) filtrierten Lsg. Weiße Nädelchen (aus Bzl.-Lsg. durch Lg.), F. 74—75°, ll. in A. und Essigsäure, l. in Alkalien. — *Dimethylester*, $C_{17}H_{18}O_3$, lange Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 103 bis 104°, l. in A., Bzl., Essigsäure, fast unl. in w. W., unl. in Alkalien. — *Oxim*, $C_{15}H_{15}O_3N$, B. bei etwa 2-stdg. Erhitzen von 4 g Dioxyhydrochalkon in 100 ccm A. mit einer Lsg. von 1,3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Na_2CO_3 in 20 ccm W. am Rückflußkühler, worauf nach Zusatz von 0,65 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Na_2CO_3 zwei weitere Stunden erhitzt wird. Weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 171—172°, wl. in sd. W., l. in A., Chlf. und Essigsäure. — Wie das Hydrochalkon ließ sich auch aus einer Mischung von 30 g Zimtsäure, 20 g Resorcin und 20 g $ZnCl_2$, am besten durch 5—10 Min. langes Erhitzen auf 140—150°, ebenfalls unter B. eines roten Farbkörpers, das *2',4'-Dioxychalkon*, $C_6H_5CH:CHCO\cdot C_6H_3(OH)_2$, gewinnen. Nädelchen (aus sd. W.), $C_{15}H_{12}O_3$, F. 175°, l. in Bzl., unl. in Lg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 119—25. 2/8. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

T. Silbermann und **H. Ozorovitz**, *Zur Kenntnis der Eisengallustinten. Über die Fähigkeit der Gallussäuren und verwandter Substanzen, komplexe Salze zu bilden.* Gallussäure und Eisenchlorid liefern in wss. Lsg. einen blauen Nd., wahrscheinlich *Chlorferrigallussäure* — I.; wl. in W., swl. in A. Die Verb. dissoziiert leicht sowohl bei Säurezusatz als auch beim Erhitzen der Lsg. oder auch nur bei längerem Stehen



derselben unter Rückbildung von Gallussäure und Eisenchlorid. Ein solches dissoziiertes Phenolat liegt auch in der gebräuchlichen Eisengallustinte vor, nur daß diese wegen der Schwerlöslichkeit der Gallussäure auch Gallusgerbsäure enthält. Bei Zusatz von NH_3 oder Alkali zur Eisengallusphenolatlsg. entsteht zunächst ein nicht aus $Fe(OH)_3$ bestehender Nd., der, sobald die Fl. alkal. reagiert, mit intensiv blutroter bis braungelber Farbe in Lsg. geht. Durch Eindampfen ist die mit NH_3 entstandene Verb. — *ammoniumoxyferrigallussaures Ammonium*, $C_7H_{11}O_6N_2Fe$ — II. — nicht isolierbar, dagegen durch Ausfällen mit A. Man löst 7,5 g $FeCl_3$ und 7 g Gallussäure in 100 ccm W., setzt 15 ccm kons. NH_3 zu, fällt mit 140 ccm A. und wäscht mit verd., schließlich reinem A. nach. Die Verb. bildet dann eine schwarze, glänzende, spröde M., die noch 4 Mol. H_2O enthält; sll. in k. W. mit intensiv blauvioletter Farbe. Mit NH_3 wird die Lsg. rotviolett, mit Alkali bräunlichrot. Auf Zusatz von Eg. wird die wss. Lsg. rein tiefblau, Mineralsäuren bewirken unter Entfärbung Dissoziation in die Komponenten.

Versetzt man die dissoziierte, gelbbraune bis gelbe Lsg. der Chlorferrigallussäure mit A., so scheidet sich *Hydroxyferrigallussäure* — III. in blauen Flocken

Digitized by Google

aus; unl. in W., sll. in NH_3 mit blauvioletter Farbe; ist wahrscheinlich das Zwischenprod. zwischen I. und II.; entsteht auch durch Schütteln von frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ mit Gallussäurelsg. — Die aus Verb. II. mit Essigsäure entstehende blaue Lsg. enthält *Acetferrigallussäure* (IV.); beim Erhitzen der Lsg. fällt Hydroxyferrigallussäure aus. Diese geht andererseits durch vorsichtigen Zusatz von HCl oder Essigsäure wieder in die l. Chlor-, bezw. Acetferrigallussäure über. — Beim Schütteln einer neutralen Ammoniumgallatlsg. mit $Fe(OH)_3$ entsteht das tiefrote, swl. hydroxyferrigallussaure Ammonium, das auf Zusatz von etwas HCl in die unl. blaue S. III., mit NH_3 in das neutrale, sll. Salz II. übergeht. Letzteres entsteht direkt durch Schütteln von Ammoniumgallat mit $Fe(OH)_3$ bei Ggw. von NH_3. — Bei 105° verliert Verb. II. ihre 4 Mol. Konstitutions-, bezw. Krystallwasser u. wird unl. in k. W.; erst beim Erhitzen mit W. oder Überleiten von Wasserdampf geht es wieder in Lsg.

Zur B. derartiger komplexer Salze sind außer *Gallussäure* solche Verbb. befähigt, die 2 oder mehr Hydroxyle oder aber eine OH- und eine CO_2H-Gruppe in o-Stellung enthalten. Alle diese komplexen Eisenammoniumsalze sind l. in W., von mehr oder weniger blutroter Farbe und durch A. fällbar. Sie können analog wie die Salze der Gallussäure aus Phenol u. Eisensalz oder Eisenhydroxyd unter Zusatz von NH_3 dargestellt werden. — Das komplexe Eisenammoniumsalz des *Tannins* ist wl. in W., unl. in 10—15% A. enthaltendem W. — *Brenzcatechin* und *Pyrogallol* geben mit $FeCl_3$ u. NH_3 blutrote Färbungen; die Lsgg. werden durch A. rotviolett gefällt. — Zur Darst. der komplexen Eisenalkalisalze der *Methylendigallussäure* kocht man eine wss.-alkoh. Suspension der S. so lange mit $FeCl_3$, bis alle S. in Lsg. gegangen ist, und setzt NH_3 oder Alkalihydroxyd bis zur alkal. Rk. zu. Das entstandene Salz ist in W. sll. mit blutroter Farbe, durch A. als grauschwarzes Pulver ausfällbar. — *Salicylsäure* gibt mit $FeCl_3$ und NH_3 eine wenig intensiv orangerot gefärbte Lsg., die durch A. rot gefällt wird. — Phenol gibt kein komplexes Salz u. vermag die Ausfällung von $Fe(OH)_3$ durch NH_3 nicht zu verhindern. Dasselbe ist bei Polyphenolen, die nicht wenigstens 2 OH-Gruppen in o-Stellung enthalten, der Fall, z. B. bei Resorcin, Hydrochinon etc.

Außer mit NH_3 u. Alkalien entstehen solche komplexe Salze auch mit Alkalicarbonaten und anderen alkal. reagierenden Salzen, ferner mit Erdalkalihydroxyden und organischen Basen. Anilin gibt mit Gallussäure und $FeCl_3$ ein wl. Salz, das bezüglich der Farbe mehr den Alkalisalzen als dem NH_4-Salz gleicht. — Andererseits verhalten sich die Ferrosalze den Ferrisalzen ähnlich. Ferrosulfat gibt mit Gallussäure und NH_3 eine tiefrote Lsg. Die komplexen Ferrosalze sind in W. weniger l.; durch A. sind sie fällbar. — Zur B. komplexer Salze mit Gallussäure und Alkali sind fast alle mehrwertigen Metalle befähigt. Die Erdalkali- und Mg-Salze sind unl. Cu-Salze geben mit Gallussäure und NH_3 eine grünstichig gelbrote Lsg. Die Metalle der Eisenreihe verhalten sich dem Fe ganz ähnlich.

Das ammoniumoxyferrigallussaure Ammonium eignet sich zur Herstellung von Tinten. Die 7—8%ige, tiefviolette Lsg. gibt violettschwarze Schriftzüge, die bald grauschwarz und nach einigen Stunden schwarz werden; nach ca. ½ Stde. sind sie unl. in W. Die grauschwarzen Schriftzüge entsprechen der wasserfreien Form des Salzes. Eine Oxydation der Verb. findet bei Ggw. von W. nicht statt. Damit die Schrift unl. in W. wird, sind Ausschluß von W. u. Oxydation erforderlich. Wahrscheinlich erfolgt beim Eintrocknen Anhydridbildung, möglicherweise an der noch freien OH-Gruppe. Daß Oxydation erforderlich ist, folgt daraus, daß eine Schriftprobe auch nach längerem Stehen im Vakuum wasserlösl. geblieben war. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 17. 43—57. Jan.-April. Bukarest, Passagiul Român, Chem. Lab. d. Vff.) HÖHN.

Digitized by Google

Marston Taylor Bogert und **Roemer Rex Renshaw**, *4-Amino-o-phthalsäure und einige ihrer Derivate. 4-Amino-o-phthalsäure* (vgl. MILLER, LIEBIGS Ann. **208**. 223, SEIDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4352; C. **1902**. II. 359) kann leicht durch Verseifen des Dimethylesters (BOGERT und RENSHAW, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 617; C. **1906**. II. 116) und aus dem Imid erhalten werden. Daß das Prod. tatsächlich diese S. ist, wurde durch die Rückverwandlung in den Dimethylester, durch Überführen in 4-Chlorphthalsäure und in Trimellithsäure, sowie durch Darst. des Anhydrids und verschiedener Salze nachgewiesen. Das Imid wurde aus dem Nitroimid durch Reduktion erhalten. Verss., es aus den NH_4-Salzen oder dem Anhydrid darzustellen, verliefen negativ, weil bei den notwendigen Tempp. tiefer greifende Zerss. eintreten. Der Dimethylester geht, was besonders bemerkenswert ist, beim Erhitzen mit konz. NH_3 auf hohe Tempp. in ein methyliertes Imid über. Aus dem Dimethylester wurde auch ein Succinamin-, Phthalamin-, Äthoxalyl-, Phenyluraminderivat und durch Einw. von Phosgen der Harnstoff dargestellt.

Experimentelles. *4-Amino-o-phthalsäure*, $C_8H_7O_4N$. B. Eine Lsg. von 50 g des Dimethylesters in 200 ccm A. erhitzt man 1 Stde. lang mit einer Lsg. von 13 g Na in 300 ccm A. Es scheidet sich als dicker, cremefarbiger Nd. das neutrale Na-Salz aus, dessen wss. Lsg. man nach dem Auswaschen mit A. und Trocknen bei 90—100° mit der berechneten Menge HCl zers. Aus 4-Nitrophthalimid erhält man die S. durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl, Kochen des Aminoimids mit konz. wss. NH_3 und Zers. des NH_4-Salzes mit HCl. Farblose, mkr. Platten oder linsenförmige Körner (aus etwas Essigsäure enthaltendem W.), die sich an der Luft allmählich röten. Bei langsamem Erhitzen wird W. abgespalten, und es entsteht eine gelblichgraue, unschmelzbare M. Bei schnellem Erhitzen erweicht die S. unter schneller Wasserabgabe und erstarrt dann schnell zu der unschmelzbaren M. L. in SS., Alkalien, organischen Basen, wl. in sd. W., 95%ig. A., swl. in sd. Bzl., Aceton, Chlf., CS_2, Nitrobenzol, Ä. Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht *4-Aminophthalanil* (F. 204° unkorr.). Nach der Methode von BOGOJAVLENSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3344; C. **1905**. II. 1526) wird die S. fast quantitativ in den *Dimethylester* übergeführt. Beim Diazotieren bei Ggw. von überschüssiger HCl entsteht *4-Chlorphthalsäure* (F. 150—151° unter Wasserverlust). Durch Einw. von Kupferkaliumcyanidlsg. auf das Diazotierungsgemisch entsteht neben etwas Trimellithsäure eine *Verb.* $C_9H_7O_5N$ (Krusten gelber, mkr. Krystalle, aus Bzl., F. 166°, korr., unter Wasserabspaltung), die wahrscheinlich das *Monoamid der Trimellithsäure*, (4)$H_2NCO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$(1,2), darstellt, da sie beim Kochen mit KOH unter Entw. von NH_3 in *Trimellithsäure* (F. 216—218° unter Wasserabspaltung) übergeht. Das Hydrochlorid der 4-Aminophthalsäure bildet Krusten gelblicher Nadeln. Ca-Salz, gedrungene Prismen (aus W.), Ba-Salz, $C_8H_5O_4NBa$, kleine Blättchen, Ag-Salz, $C_8H_5O_4NAg_2$, dünne Blättchen (aus W.), die sich schnell schwärzen.

Derivate der 4-Aminophthalsäure. *4-Aminophthalsäureanhydrid*, $C_8H_5O_3N = H_2NC_6H_3(CO)_2O$, entsteht aus der S. bei 2-stdg. Erhitzen auf 180—200°. Hell lachsfarbige M., die nicht schm., aber bei höherer Temp. noch mehr W. abgibt, wl. in den gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in k. KOH langsam unter Rückbildung der S. — *4-Acetaminophthalsäureanhydrid*, $C_{10}H_7O_4N$, entsteht direkt aus der S. bei Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Mkr. Nadeln (aus CH_3COCl + Essigester), F. 206—207° (korr.), l. in Aceton, A., Essigester, wl. in Ä. — *4-Aminophthalimid*, $C_8H_6O_2N_2$, konnte in befriedigender Weise nur durch Reduktion von 4-Nitrophthalimid mit $SnCl_2$ + HCl gewonnen werden. Goldgelbe Nadeln (aus W.), die bei ca. 277° zu sublimieren beginnen, dann allmählich erweichen und bei 294° (korr.) schm. Swl. in k. W., Ä., Chlf., etwas l. in sd. Bzl., unl. in PAe. Das Hydrochlorid ist grau und krystallinisch. Aus 4-Aminophthalsäuredimethylester entsteht bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. wss. NH_3 auf

Digitized by Google

280—290° nicht das Imid, sondern *4-Aminophthalmethylimid*, $C_9H_8O_2N_2 = H_2NC_6H_2(CO)_2NCH_3$. Kanariengelbe Krystalle (aus sehr verd. NH_3), F. 242—243° (korr.), ll. in A., Aceton, h. Essigester; l. in sd. W., Ä., Bzl.; unl. in PAe. Die wss. Lsg. färbt sich beim Eindampfen dunkel. Kann bei vermindertem Druck sublimiert werden, ohne daß es sich stark zers. Die Konstitution der Verb. ergibt sich daraus, daß sie bei der Dest. mit konz. wss. KOH Methylamin und 4-Aminophthalsäure gibt, und daß sie auch aus 4-Nitrophthalmethylimid durch Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl erhalten werden kann. Hydrochlorid, Platten, die durch W. hydrolysiert werden. — *4-Nitrophthalmethylimid*, $C_9H_6O_4N_2 = O_2NC_6H_3(CO)_2NCH_3$, wurde aus dem sauren Methylaminsalz der 4-Nitrophthalsäure durch 2-stdg. Erhitzen auf 175 bis 180° dargestellt. Lange, weiße Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 179—180° (korr.), ll. in Aceton, Essigester, Chlf., h. A.; l. in Bzl., Ä., sd. W. — 4-Phenyluraminophthalsäuredimethylester (BOGERT und RENSHAW, l. c.) geht nicht, wie zu erwarten wäre, bei allmählichem Erhitzen glatt in Carbanilid und das Harnstoffderivat über. *Di-4-aminophthalsäuredimethylesterharnstoff*, $C_{21}H_{20}O_9N_2 = CO[NHC_6H_3(CO_2CH_3)_2]_2$, entsteht aber bei Einw. einer Lsg. von $COCl_2$ in Toluol auf eine Lsg. des Dimethylesters in Pyridin. Farblose Prismen (aus A. + Tierkohle), F. 213—214°, l. in sd. W., A., Aceton; wl. in h. Bzl., Chlf. — *Äthoxalyl-4-aminophthalsäuredimethylester* schm. nicht, wie früher (l. c.) angegeben worden ist, bei 121,5°, sondern bei 126° (korr.). Bei 1-stdg. Erhitzen auf 215° geht die Verb. nicht in eine Oxalimidoverb. über, sondern bleibt fast unverändert. — *4-Succinimidophthalsäuredimethylester*, $C_{14}H_{13}O_6N = C_2H_4(CO)_2NC_6H_3(CO_2CH_3)_2$, entsteht aus der Succinaminsäure des 4-Aminophthalsäuredimethylesters bei 2-stdg. Erhitzen auf 210—220°. Farblose Prismen oder Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 153,4° (korr.), l. in A., Bzl., Chlf., sd. W., h. Eg.; fast unl. in k. W., k. Essigsäure. — *4-Phthalimidophthalsäuredimethylester*, $C_{18}H_{13}O_6N = C_6H_4(CO)_2NC_6H_3(CO_2CH_3)_2$, erhält man, wenn man die entsprechende Phthalaminsäure auf 180—200° erhitzt, bis die Wasserentw. aufhört. Farblose Nadeln oder Prismen (aus A. + Tierkohle), F. 174° (korr.), l. in Bzl., Chlf., Aceton, h. A.; wl. in sd. W., CS_2, Ä., PAe., verd. SS. oder Alkalien. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1135—44. Juli. [April.] New York City. Columbia Univ. HAVEMEYER Organ. Lab.) ALEXANDER.

F. Lüdy, *Eubornyl*. Der durch Einw. von α-Bromisovalerians̈urechlorid auf Borneol entstehende, Eubornyl genannte *α-Bromisovalerians̈ureborneolester* ist eine klare, sirupöse Fl. von angenehmem, aromatischem Geruch, Kp. 175—178° unter teilweiser Zers., l. in A., Ä. u. Chlf., unl. in W. Name und Verf. sind geschützt. (Pharm. Zentralhalle **49**. 625—26. 6/8. Burgdorf, Schweiz.) DÜSTERBEHN.

Ugo Grassi, *Studium über die Bildung der Oxime*. Vf. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die B. von *Menthonoxim* bei 35° tritt in alkoh. Lsgg. mit niederem Gehalt an A. nicht vollständig ein; sie wird begünstigt von einer Erhöhung der Temp. und einer Abnahme des %-Gehaltes an W. Wahrscheinlich ist das Additionsprod. RR'C(OH)H : NOH, wie bekanntlich auch die entsprechende Verb. des Chlorals, bei niedriger Temp. stabil und besitzt ein geringeres Drehungsvermögen als das Oxim selbst. In 94%ig. A. bilden sich bei 35° die *Oxime* von *Menthon*, *Aceton*, *Methyläthylketon* und *Pinakolin* in vollständiger Weise. Unter gleichen Bedingungen zeigte Aceton unverhältnismäßig größere Acidität für Hydroxylamin als Menthon. Aber trotzdem vermögen die Ketone, die größere Acidität für das Hydroxylamin zeigen, nicht es den anderen Oximen von Ketonen mit geringerer Acidität zu entziehen, vielmehr geben sämtliche Oxime, wenn sie einmal dargestellt worden sind, nur sehr schwer ihr Hydroxylamin ab. So z. B. entzog Aceton auch in sehr starkem Überschuß nicht das Hydroxylamin dem Menthon-

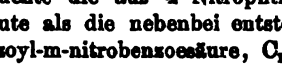
Digitized by Google

oxim; ebenso widerstand das sehr schwache Pinakolinoxim der Wirkung anderer Ketone. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 32—40. 23/7. [8/4.] Florens. Physik. Lab. d. Höheren Inst.) ROTH-Cöthen.

T. F. Harvey, *Ätherisches Salbeiöl.* Vf. teilt die Analysen von 4 Mustern dalmatiner und einem Muster spanischen *Salbeiöles* mit. Als normale Bestandteile des dalmatiner Öles gibt er an: Pinen, Cineol, Thujon, Borneol und wahrscheinlich Campher. Augenscheinlich sind beträchtliche Unterschiede in den Bestandteilen und Eigenschaften der Salbeiöle verschiedenen Ursprungs; dalmatiner Öl stammt von Salvia officinalis und syrisches von S. triloba, verschieden von diesen sind die spanischen Ole, die daher wohl auch von einer anderen Salviaart gewonnen werden.

Dalmatiner Salbeiöl kann als Typus der gewöhnlichen Salbeiöle gelten, und seine Eigenschaften sind, soweit bekannt, folgende: D. 0,915—0,930, $\alpha_D = +4$ bis $+25°$, $n_D^{20} = 1{,}4618—1{,}4645$; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A. SZ. 1,3—2,2; EZ. 6,7—12,6; VZ. 6—18. Borneolgehalt (total) 9,5—14,8. Es geht hauptsächlich zwischen 170 und 220° über. (The Chemist and Druggist **73**. 393. 5/9.) HELLE.

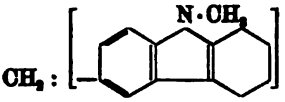
Josef Rainer, *Zur Kenntnis der o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure.* (Vgl. S. 326.) Der Vf. untersuchte die aus 4-Nitrophthalsäureanhydrid mit Bzl. und $AlCl_3$ in größerer Ausbeute als die nebenbei entstehende o-Benzol-p-nitrobenzoesäure sich bildende o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure, $C_{14}H_9O_5N$ (Formel nebenstehend), genauer. Die S. bildet farblose, quadratische oder rechteckige Blättchen mit 1 Mol. Krystallmethylalkohol (aus Methylalkohol), Nadeln (aus W.), F. 212°, wl. in k. W., k. Methylalkohol und Ä., ll. in Essigester. — Ba-Salz; zu Büscheln verwachsene Nadeln. — Cu-Salz; warzenförmige, hellblaue Krystalle, l. in h. W. — $Ag \cdot C_{14}H_5O_5N$; Nadeln (aus h. W.). — *Methylester;* der wahre Methylester entsteht mit Methylalkohol u. kons. H_2SO_4, aus dem Ag-Salz mit Methyljodid, oder wenn man mit überschüss. Thionylchlorid auf 50—60° erwärmt, das Thionylchlorid absaugt und das Chlorid mit Methylalkohol oder mit Na-Methylat behandelt; sechsseitige Prismen (aus Methylalkohol), F. 123,5 bis 124°, l. in Ä., leichter l. in Essigester. Den *isomeren Methylester, Pseudomethylester*, erhält man nahezu quantitativ, wenn man nach dem Absaugen des Thionylchlorids das Säurechlorid in Chlf. löst, die Lsg. mit Sodalsg. ausschüttelt, die mit $CaCl_2$ getrocknete Chloroformlsg. einengt und allmählich mit größeren Mengen Methylalkohol versetzt; zu Büscheln verwachsene, nadelartige Krystalle, F. 104—105°; wl. in Ä. u. Methylalkohol, unl. in Lg., ll. in Chlf. u. Essigester, l. in kons. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe, die bald einen roten Stich erhält. — Aus 2 g o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure u. 10 ccm kons. H_2SO_4 auf dem Wasserbad entstehen gelbgrüne Schüppchen von *2-Nitroanthrachinon* (F. 180—181°); *Aminoanthrachinon*, F. 293 bis 295° (unkorr.). — Aus 2 g o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure, gel. in NH_3, und $Fe(OH)_3$, aus 14 g $FeSO_4$ u. NH_3 beim Sd., entsteht *o-Benzoyl-m-aminobenzoesäure*, $C_{14}H_{11}O_3N$, derbe, gelbe, rhombische Krystalle (aus h. W.), F. 193—194° unter Gasentw.; wl. in h. Methylalkohol, unl. in Ä., Chlf., Lg., Essigester u. W. — Ag-Salz; Krystalle (aus h. W.). (Monatshefte f. Chemie **29**. 431—38. 27/6. [2/4.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

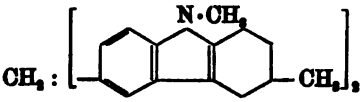


J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydrazine.* II. Mitteilung: *Diphenylmethandimethyldihydrazin und cyclische Ketone.* (I.: S. 706.) Da bei der Durchforschung einer längeren Reihe von Ketonen Vf. doch Fälle beobachten konnte, wo eine zuweilen (z. B. bei einigen Diketonen) momentane Rk. mit dem Dihydrazin eintritt, läßt sich dieses so ganz allgemeinen doch nicht als Reagens zur schnellen

Digitized by Google

Unterscheidung zwischen dem Keton- oder Aldehydcharakter einer Carbonylverb. verwenden. — Einen unerwarteten Verlauf nahm die Rk. des Dihydrazins mit cyclischen Ketonen. Bei der Einw. von 2 Mol. *Cyclohexanon* auf eine essigsaure Lsg. von 1 Mol. *Diphenylmethandimethyldihydrazin* in der Kälte bildet sich langsam ein dunkles Öl, das wohl das Hydrazon darstellt, aber nicht analysenrein gewonnen werden konnte; setzt man aber von vornherein wenig verd. H_2SO_4 zu, so färbt sich die Fl. rosarot, die Ketonschicht verschwindet, und es setzt sich sehr schnell ein fester, farbloser Körper ab, dessen Abscheidung in ca. 30 Min. beendet ist; er ist fast unl. in A., ll. in Pyridin und Chlf., aus Pyridin + A. gereinigt, F. 175°; das Filtrat enthält reichliche Mengen NH_3, und die neue *Verb.* $C_{27}H_{28}N_2$ erweist sich als ein *bis-tetrahydriertes Dicarbazol der Diphenylmethanreihe* (I.); sie ist l. in konz., unl. in verd. SS. — Wie das Cyclohexanon verhalten sich seine p- und m-Substitutionsprodd. *p-Methylcyclohexanon* liefert mit derselben Leichtig-

I. 

II. 

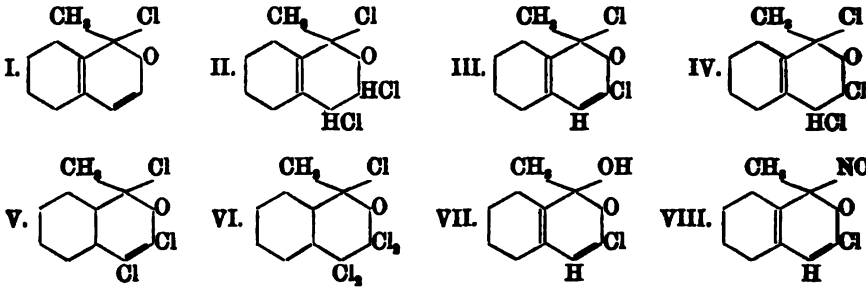
keit das Dicarbazol, $C_{26}H_{26}N_2$ (II.), das dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist und bei 143° schm.; *m-Methylcyclohexanon* (verwendet wurde die rechtsdrehende Modifikation aus Pulegon) ergibt ein Prod., das dem vorhergehenden ganz ähnlich ist und bei 200° schmilzt.

o-Methylcyclohexanon, Menthon u. a. dagegen verhalten sich dem Dihydrazin gegenüber resistent. Die Reaktionsfähigkeit mit dem Dihydrazin ist also ein Kennzeichen der Gruppierung $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ in einem cyclischen Keton, deren Anwesenheit so schnell erkannt werden kann. — Methylphenylhydrazin reagiert dem Diphenylmethandimethyldihydrazin ähnlich, aber langsamer und unter B. von öligen, zur Charakterisierung cyclischer Ketone ungeeigneter Carbazolderivate. Mit fünfgliedrigen Ketonen endlich tritt die Rk. viel träger ein: schon Cyclopentanon reagiert erst nach längerem Stehen; der sich dabei bildende Körper ist nicht einheitlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2604—7. 25/7. [13/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

K. Fries und **E. Hempelmann**, *Über Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den β-Naphthochinolen.* Das 1-Methyl-2-naphthol (vgl. FRIES u. HÜBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 435; C. **1906**. I. 845) wird bei der direkten Chlorierung nicht mehr im Kern substituiert, sondern es tritt Ketochloridbildung ein, und es entsteht das 1-Chlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin (I.), das unter Addition von Chlor leicht in das 1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin (II.) übergeht. In ihrem chemischen Verhalten gleichen diese Ketochloride ganz den aus 1-Chlor-2-naphthol dargestellten (vergl. ZINCKE und KEGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 1024 [1889] und früher). Die Abkömmlinge des Methyldihydronaphthalins (I., III. u. V.) kann man als Chlorwasserstoffsäureester von 1,2-Methylnaphthochinolen (l. c.) auffassen; sie sind dementsprechend in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l., die rasch in Braun übergeht; die sich vom Methyltetrahydronaphthalin ableitenden Ketochloride dagegen sind gegen H_2SO_4 ganz beständig. Vf. haben Beziehungen zwischen Chinolen und Ketohalogeniden, die bisher nicht ermittelt werden konnten, von den Ketochloriden ausgehend, hergestellt. Das neben der Methylgruppe stehende Cl-Atom in I., III. u. V. ist sehr reaktionsfähig, durch Umsetzung mit Silberacetat erhält man die Acetylverbb. der entsprechenden Naphthochinole (vgl. VII.). Weitere Umsetzungen sind aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Vff. weisen noch besonders auf die große Beständigkeit der

Digitized by Google

Naphthochinitrole (vgl. VIII.) gegen verd. Sodalsg. und gegen A. hin, was neben anderen gegen die neben der gebräuchlichen Formulierung der Chinitrole als Nitroverbb. noch zur Wahl stehende Auffassung als Salpetrigsäureester der Chinole spricht.



Experimenteller Teil. I. Ketochloride des 1-Methyl-1,2-dihydronaphthalins und Umwandlungsprodukte. *1-Chlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin*, $C_{11}H_9ClO$ (I.), B. durch langsames Einleiten von Cl in die durch Eis gekühlte Lsg. von Methylnaphthol in Eg. + wenig W.; es bildet ein klares, fast farbloses Öl; unl. in wss. Alkalien, zers. sich beim Erwärmen damit unter Braunfärbung u. Verharzung, hat den charakteristischen Geruch der Ketochloride. Beim Erhitzen, auch im Vakuum, wird es zers.; es hinterbleibt eine blau gefärbte, ölige, allmählich fest werdende M. Durch Reduktion mit Zinchlorür wird 1-Methyl-2-naphthol zurückgewonnen. Die *Acetylverbindung des 1,2-Methylnaphthochinols* entsteht beim Kochen der Lsg. des Monochlorketonchlorids in Eg. mit Silberacetat. — *1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_9OCl_3$ (II.), B. durch erschöpfende Chlorierung des vorigen Ketochlorids oder direkt aus Methylnaphthol. Ausbeute 90% der Theorie. Aus PAe. Prismen, die oft zu rosettenartigen Gebilden zusammentreten; F. 78°; sll. in Ä. und Bzl., l. in Eg. und A., wl. in k. Bzn. oder PAe.; von verd. NaOH oder Sodalsg. wird es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam angegriffen, rascher in der Wärme unter Braunfärbung und teilweiser Verharzung. Durch Reduktion mit Zn und kons. HCl in äth. Lsg. wird das Methylnaphthol zurückgebildet, woraus folgt, daß bei der B. des Trichlorketochlorids keine Substitution, sondern Addition des Halogens stattgefunden hat. — Beim Erwärmen des Trichlorketochlorids mit Kaliumacetat in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade entsteht unter Abspaltung von HCl das *1,3-Dichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin* (III.); auf Zusatz von W. fällt es als gelblich gefärbtes Öl aus; das auch nach dem Reinigen und längeren Stehen nicht fest wird. Es verhält sich gegen Alkalien wie das zuerst beschriebene Monochlorketochlorid. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eg.-Lsg. entsteht *3-Chlor-1-methyl-2-naphthol*, $C_{11}H_9OCl$, aus PAe. weiße Schuppen oder feine Nadeln, F. nicht ganz scharf bei ca. 60°, was seinen Grund wohl in geringen Beimengungen von 4-Chlor-1,2-methylnaphthol hat; sll. in A., Eg., Ä., Bzl., l. in Bzn., PAe., wl. in h. W. Beim Behandeln in Eg.-Lsg. mit der berechneten Menge Cl bildet sich das Dichlorketochlorid des Methyldihydronaphthalins zurück, das so ziemlich rein gewonnen wird. Die *Acetylverbindung des Chlormethylnaphthols* bildet aus A. flache Tafeln, F. 86°. Bei der Umsetzung von 1,3-Dichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin mit Silberacetat durch Kochen in Eg.-Lsg. entsteht *Acetyl-5-chlor-1,2-naphthochinol*, $C_{13}H_{11}O_3Cl$; aus Bzn. weiße Krystalle, die zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammentreten, F. 133°; Ausbeute ca. 80% der Theorie; l. in kons. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die bald in Braun übergeht.

1,3,3,4-Tetrachlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin, $C_{11}H_8OCl_4$ (IV.), B. aus

Digitized by Google

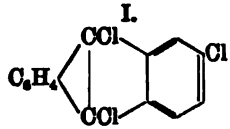
3-Chlor-1,2-methylnaphthol oder aus III. durch Chlorierung bis zur Sättigung; aus Bzn. derbe, weiße Prismen, die oft Durchwachsungszwillinge bilden; F. 114—116°; erhitzt man höher, so tritt unter Entw. von HCl und Rotfärbung Zers. ein; ll. in Bzl., Ä., A., schwerer l. in Eg. und vor allem in Bzn.; gegen k., wss. Alkali ist es ziemlich beständig; beim Erwärmen damit wird es zers. Das aus k., konz. H_2SO_4 + Eg. erhaltene Ketochlorid schm. nach dem Umkrystallisieren merkwürdigerweise 10° höher bei 124—125°. Bei der Reduktion des Ketochlorids mit Zn und konz. HCl in äth. Lsg. erhält man Monochlormethylnaphthol zurück. — *1,3,4-Trichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin*, $C_{11}H_7OCl_3$ (V.), B. aus IV. durch Behandeln mit Natriumacetat in Eg.-Lsg. unter Abspaltung von HCl oder leichter und reiner durch Einleiten von Cl in 3,4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol (s. unten) in Eg.-Lsg. bis zur Sättigung; aus Bzn. + PAe., kleine, derbe Krystalle, F. 85°; ll. in A., Eg., Ä., Bzl., wl. in Bzn., PAe.; Sodalsg. u. wss. Alkalien greifen es bei gewöhnlicher Temp. nur langsam an, beim Erwärmen damit tritt Verharzung ein. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol*, $C_{11}H_8OCl_2$, B. durch Einw. einer 33%ig. Zinnchlorürlsg. bei 50° auf die durch Kochen von IV. in Eg. mit Natriumacetat erhaltene Lsg. von V. Aus Bzn. dünne, weiße Nadeln, F. 132°; ll. in Ä. und Aceton, l. in A., Eg., Bzl., wl. in k. Bzn. und PAe. — *Acetylverbindung*, aus Eg. Nadeln, F. 96°. — *Acetyl-3,4-dichlor-1,2-methylnaphthochinol*, $C_{13}H_{10}O_2Cl_2$, B. analog der entsprechenden Monochlorverb. (s. oben); aus Bzn. kleine Prismen, die oft zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammentreten, F. 149°. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinolmethyläther*, $C_{12}H_{10}O_2Cl_2$, B. durch Einw. von Natriummethylat auf V. in methylalkohol. Lsg., aus PAe. kleine, derbe Einzelkrystalle, F. 90°; ll. in Ä., Bzl., A., l. in Bzn., wl. in k. PAe.; beständig gegen wss. Alkali; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. — *1,3,3,4,4-Pentachlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin*, $C_{11}H_7OCl_5$ (VI.), B. durch längeres (mehrere Wochen) Stehen der mit Cl gesättigten Lsg. von V. in Eg. u. zeitweiliges Ersetzen des verloren gegangenen Cl; aus Bzn. derbe, farblose Krystalle, F. 105°, ll. in Ä., Bzl., l. in Eg., A., wl. in k. Bzn. und PAe.; ziemlich beständig gegen k., konz. H_2SO_4 und auch gegen k. NaOH. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht das 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol.

II. Chinitrole und Chinole aus 3-Chlor- und aus 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol. *3-Chlor-1,2-methylnaphthochinitrol*, $C_{11}H_8NO_3Cl$ (VIII.), B. durch Einleiten von Salpetrigsäuregas unter Eiskühlung in eine Lsg. von 3-Chlor-1,2-methylnaphthol. Aus w. (70°) Bzn. + etwas Chlf. kleine, weiße Prismen, F. 85 bis 86°, die sich, etwas über den F. erhitzt, zers.; ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in A., Eg., wl. in Bzn., PAe.; beständig gegen Sodalsg., wird von wss. Alkalien unter Braunfärbung zers. Es ist beständiger wie die bisher bekannten Parachinitrole. — *3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinitrol*, $C_{11}H_7NO_3Cl_2$, B. analog aus 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol; aus Bzn. schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 103—104° unter Zers. Löslichkeitsverhältnisse u. chem. Verhalten wie beim Monochlorchinitrol. — *3-Chlor-1,2-methylnaphthochinol*, $C_{11}H_9O_2Cl$ (VII.), B. durch längeres Erhitzen des Chlormethylnaphthochinitrols in Bzn.-Lsg. unter Entw. von Stickoxyden; aus Bzn. glänzende, säulenartige, schwach gelblichgrün gefärbte Prismen; F. 70°; all. in A., Bzl., Eg., wl. in k. Bzn., zll. in h. Bzn.; von Alkali wird es langsam aufgenommen; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. Acetylverb. s. o. Bei der Reduktion mit Zn und HCl in äth. Lsg. entsteht 3-Chlor-1,2-methylnaphthol. — *3,4-Dichlor-1.2-methylnaphthochinol*, $C_{11}H_8O_2Cl_2$, B. durch Erwärmen von Dichlormethylnaphthochinitrol in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade, wobei Stickoxyde entweichen; aus Bzn. langgestreckte, schwach gelblichgrüne Prismen, F. 114°; ll. in Chlf., Aceton, Ä., l. in Bzl., A., Eg., wl. in Bzn.; sehr langsam l. in wss. NaOH; in konz. H_2SO_4 l. mit grünlichgelber Farbe, die beim Stehen in Braun

Digitized by Google

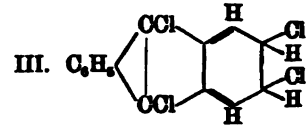
übergeht. Acetylverb. s. o. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2614—26. 25/7. [10/7.] Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Dan Radulescu, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthrachinon.* Die Einw. von PCl_5 auf Anthrachinon führt je nach den Bedingungen zu verschiedenen Chlorierungsprodd. Bei 140—145° gibt Anthrachinon mit 2 Mol. PCl_5, gemischt mit 4 Tln. Phosphoroxychlorid, hauptsächlich Trichloranthracen (I.), daneben zwei isomere Dichloranthracendichloride (α- u. β-) und höhere Chlorierungsprodd. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. etc. Das in geringer Menge entstehende 9,10-Dichloranthracen-β-dichlorid ist wahrscheinlich das Zwischenprod. zwischen dem α-Dichlorid (II.) und Trichloranthracen und hat demnach Formel III. Die Konstitution des Trichloranthracens folgt daraus, daß es das alleinige Zersetzungsprod. von II. u. III. ist. — Behandelt man Anthrachinon bei 175—180° mit 3—$3^1/_2$ Mol. PCl_5, so erhält man neben Trichloranthracen Dichloranthracentetrachlorid in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (IV.).

I. 

II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\rangle C_6H_4$

IV. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}\rangle C_6H_4Cl_2$

III. 

9,10-Dichloranthracen-9,10-dichlorid (*α-Dichlorid*), $C_{14}H_8Cl_4$ = II.; rötlich- oder bläulichcrême Prismen (aus Ä.), F. 139° unter Gasentw. und Übergang in Trichloranthracen. Frische Lsgg. fluorescieren nicht. Wird mit konz. H_2SO_4 rot, dann grün, farblos, schließlich schmutzigbraun. Gibt im CO_2-Strom bei 170—180° Trichloranthracen; bei kurzem Erhitzen über den F. entsteht daneben etwas β-Dichlorid. — *9,10-Dichloranthracen-β-dichlorid*, $C_{14}H_8Cl_4$ = III.; grünlichgelbe, lange Nadeln (aus Ä.), zers. sich von 150° ab unter B. von Trichloranthracen. Sehr zersetzlich, spaltet leicht HCl ab. Ggw. von überschüssigem Trichloranthracen oder Dichloranthracen-γ-tetrachlorid erhöht die Beständigkeit. Die Chlf.-Lsg. fluoresciert blau. Gibt die Rk. der Anthracen-9,10-halogensubstitutionsprodd. (s. u.). — *Trichloranthracen*, $C_{14}H_7Cl_3$ = I.; dunkel ziegelrote oder hell citronengelbe Nadeln (aus Ä.-PAe.), F. 172°. In konz. H_2SO_4 unzersetzt l. mit malachitgrüner Farbe (empfindliche Rk.). Beim Erwärmen oder Stehen entfärbt sich die Lsg. und wird schließlich schmutzigbraun unter teilweiser B. von Chloranthrachinon. Ein Tropfen einer Lsg. von Trichloranthracen in Essigester färbt sich noch bei Verdünnungen unter $^1/_{10\,000}$ mit 2 ccm konz. H_2SO_4 grün. Ist die grüne Lsg. nicht allzu verd., so entfärbt sie sich beim Verdünnen mit Essigester unter B. einer violettblau fluorescierenden Lsg. — Die Rk. tritt bei allen 9,10-Halogensubstitutionsprodukten des Anthracens ein.

9,10-Dichloranthracen-α-tetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_6$ = IV., entsteht auch aus Anthracen in Chlf. mit Cl (vgl. SCHWARZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**. 378). Seideglänzende Nadeln (aus CS_2), F. 185° unter Entw. von HCl und B. von Trichloranthracen. Gibt mit Chromsäure in Eg. schwierig Dichloranthrachinon, mit alkoh. KOH Tetrachloranthracen. Fluoresciert nicht. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, dann grün, schließlich farblos. — Das isomere *Dichloranthracen-γ-tetrachlorid* bildet durchsichtige, stark lichtbrechende Prismen und Tafeln (aus Ä.), F. 149° unter Gasentw. und B. von Trichloranthracen. Verhält sich gegen Chromsäureeisessiglsg. wie die α-Verb. und fluoresciert ebenfalls nicht.

Beobachtungen über die Rk. von SCHWARZER (l. c.). 0,25—3,5%ig. Lsgg. von Anthracen in Chlf. geben beim Einleiten von Cl zunächst 9,10-Dichloranthracen,

Digitized by Google

dann Dichloranthracen-α-tetrachlorid, schließlich eine beständige Verb. vom F. 280°, graustichig crême Nadeln. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti **17**. 29—40. Jan.-April. [März.] Bukarest. Faculté d. sciences. Lab. f. organ. Chem.) HÖHN.

S. J. Manson Auld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin. I.* Nachdem HENRY und AULD (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 568; C. **1905**. II. 1812) nachgewiesen hatten, daß gleichzeitig vorhandene Enzyme sich in ihrer Wrkg. gegenseitig beeinflussen, erschien es notwendig, den Verlauf einer enzymatischen Rk. an einem einheitlichen Material zu studieren. Hierzu eignet sich das leicht rein zu erhaltende *Emulsin*, dessen hydrolytische Wrkg. bisher nur von TAMMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **16**. 271) eingehender studiert worden ist; die damals erhaltenen Resultate haben sich jedoch vielfach als nicht zutreffend erwiesen. Es existieren nun verschiedene Emulsine, von denen einige neben der Emulsinwrkg. auch die Maltasewrkg. auf die α-Glucoside besitzen; es gilt dies für die Maltase aus Malz (MARINO, FIORENTINO, Gaz. chim. ital. **36**. II. 395; C. **1906**. II. 1654) und für die Phaseolunatase, das Gemisch der neben dem Glucosid Phaseolunatin (Proc. Royal Soc. London **79**. Serie B. 315; C. **1907**. II. 710) vorkommenden Enzyme. Doch liegen hier offenbar Gemische vor. Die Natur der *Phaseolunatase* als die eines Gemisches von α- u. β-Enzym, womit die Enzyme nach ihrer Wrkg. auf α- oder β-Glucoside charakterisiert werden sollen, läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen der wss. Lsg. des Enzyms erweisen, da hierbei zuerst das maltaseähnliche α-Enzym zerstört wird, während die spaltende Wrkg. auf β-Glucoside noch erhalten bleibt.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des *Amygdalins* durch Emulsin ist im Anfang der Rk. und bei kleiner Konzentration des Emulsins dieser proportional; bei größeren Konzentrationen bedingt eine Erhöhung derselben nicht mehr eine entsprechende Geschwindigkeitszunahme. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem größeren Überschuß an Amygdalin von der Konzentration desselben unabhängig, so daß also in gleichen Zeiten konstante Mengen, nicht aber konstante Bruchteile gespalten werden. Doch ist die Kurve des Verlaufes der Rk. nur im ersten Teile eine gerade Linie, der sich dann eine logarithmische Kurve anschließt. Eine Erklärung dieser Beobachtung bietet die Annahme, daß die enzymatische Hydrolyse in einer Anlagerung des Enzyms an den Hydrolyten und einem darauffolgenden Zerfall der Additionsverb. unter Regenerierung des Enzyms besteht. Denn sobald die Hydrolyse des Amygdalins soweit fortgeschritten ist, daß nun ein immer größerer Teil des Emulsins nicht mehr addiert werden kann, so muß natürlich die Geschwindigkeit mehr und mehr abnehmen.

Durch Zusatz bekannter Mengen der drei Spaltungsprodd. des Amygdalins zu einem Reaktionsgemisch läßt sich zeigen, daß alle drei die Geschwindigkeit der Hydrolyse herabsetzen. Die Wrkg. des Traubenzuckers scheint wie in anderen Fällen auf eine Anlagerung an das Enzym zurückzuführen zu sein, während Cyanwasserstoff als schwache S. hemmend wirkt; im Benzaldehyde dagegen ist wohl wie im Salicylaldehyd (E. F. ARMSTRONG, Journ. Chem. Soc. London **83**. 1305; C. **1904**. I. 86) der CHO-Gruppe eine enzymicide Natur zuzuschreiben. Von besonderer Bedeutung ist nun die Feststellung, daß die Aktivität des Emulsins aufs engste mit basischen und sauren Gruppen der Eiweißmolekel verknüpft ist, da es durch SS. und Basen inaktiv gemacht wird u. aus den hierbei entstandenen Salzen durch Neutralisierung regeneriert werden kann; erst bei höheren Konzentrationen der Agenzien wird das Enzym zerstört.

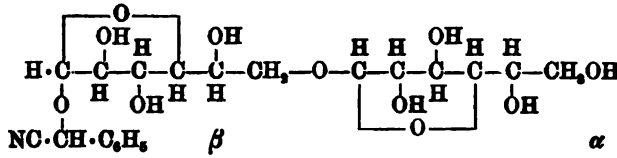
Im Gegensatz zu den Angaben TAMMANNs wurde gefunden, daß die Zers. des Amygdalins nahezu vollständig ist; aber selbst die kleine Menge des unzersetzten Materials ließ es als möglich erscheinen, daß die Rk. in einem Gleichgewichts-

Digitized by Google

zustande ende, doch verliefen alle synthetischen Verss. in Ggw. von Emulsin vollständig negativ. Die Temp. ist auf das Ende der Rk. ohne Einfluß; der Temperaturkoeffizient der Rk. für das Intervall 15—60° ist mit der Temp. veränderlich und übersteigt nur zweimal den Wert 2.

Zur analytischen Best. der Größe der Hydrolyse in den einzelnen Verss. wurde die freigemachte Cyanwasserstoffsäure nach Zusatz eines Überschusses von Natriumdicarbonat jodometrisch bestimmt; das Dicarbonat hebt auch sofort die Einw. des Emulsins auf. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 97. 29/4.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1251—75. Juli. East London College. Chem. Department.) FRANZ.

S. J. Manson Auld, *Die Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin. II.* Aus der Spaltung des Amygdalins durch Hefenenzym in Mandelsäurenitrilglucosid und Traubenzucker hatte E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1509) geschlossen, daß Amygdalin ein Derivat der Maltose oder eines nahe verwandten Zuckers sei. Demgegenüber hatte Vf. schon früher (Proceedings Chem. Soc. **23**. 72; C. **1907**. I. 1698) darauf hingewiesen, daß im Amygdalin ein noch unbekanntes α,β-Disaccharid enthalten ist, was inzwischen von ROSENTHALER (Arch. der Pharm. **245**. 684; C. **1908**. I. 1276) bestätigt wurde. Da nun bei der Hydrolyse des *Mandelsäurenitrilglucosids* durch Emulsin eine Glucose entsteht, deren Rechtsdrehung nach Zusatz von wenig NH_3 schnell zunimmt, unter gleichen Bedingungen aus *Amygdalin* aber eine Glucose mit praktisch konstantem Drehungsvermögen erhalten wird, so ist die Anwesenheit eines α,β-Disaccharids bewiesen und zugleich auch festgestellt, daß die β-Glucose im Mandelsäurenitrilglucosid enthalten ist. Das Amygdalin muß also folgende Konstitution haben:



Von Bedeutung in der Frage der Konstitution ist auch die Beobachtung, daß Maltose zum Unterschied von Glucose praktisch keinen Einfluß auf den Gang der Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin hat.

Verfolgt man den Verlauf der Hydrolyse des Amygdalins durch Best. aller drei Spaltungsprodd., so findet man, daß die Werte für Cyanwasserstoff (vgl. vorst. Ref.) und Benzaldehyd stets niedriger sind als die für Glucose, so daß man annehmen muß, daß die Disaccharidbindung von Emulsin leichter gesprengt wird als die Cyanhydrinbindung; u. tatsächlich ist es auch möglich, nach geeigneter Unterbrechung der Hydrolyse unter den Prodd. Mandelsäurenitrilglucosid aufzufinden. — Das Drehungsvermögen des Amygdalins wurde zu $[\alpha]_D^{18} = -41° 16'$ ($p = 1{,}636$) gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 181—82. 29/6.; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1276—81. Juli. East London College. Chem. Departm.) FRANZ.

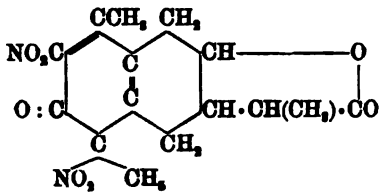
G. Bargellini und **V. Daconto**, *Einwirkung von Salpetersäure auf das Desmotroposantonin.* 1-Methyl-2-naphthol u. 1,4-Dimethyl-2-naphthol geben bekanntlich mit Chromsäure (Gaz. chim. ital. **37**. II. 400; C. **1907**. II. 1339. 2055) die entsprechenden Chinole. Das denselben Ring wie Dimethylnaphthol enthaltende Desmotroposantonin ergab unter denselben Bedingungen mit Chromsäure nur geringe Mengen eines bis jetzt in seiner Natur noch nicht aufgeklärten Oxydationsprod. Dagegen ließ sich bei Einw. von HNO_3 auf Desmotroposantonin ein *Nitrochinitrol*, F. 120°, gewinnen, das sich sehr leicht zers. und je nach den Bedingungen zwei der von

Digitized by Google

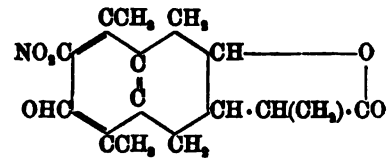
ANDREOCCI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 5. 309) durch Einw. von HNO_3, D. 1,25, auf Desmotroposantonin erhaltenen Verbb., ein *Nitrodesmotroposantonin* und ein *Nitrochinol*, $C_{15}H_{17}O_6N$, neben einer gelben *Verbindung* liefert.

Experimenteller Teil. *Nitrochinitrol*, $C_{15}H_{16}O_7N_2$ (Formel I. unter Zugrundelegung der gewöhnlich für Desmotroposantonin angenommenen Formel). B. Aus 10 g Desmotroposantonin durch 150 ccm HNO_3, D. 1,23, bei gewöhnlicher Temp., bezw. unter Kühlung. Amorphes, weißes Pulver, F. etwa 120°, bereits an der Luft, ferner mit w. W., A., Essigsäure, Ä. sich zers. Aus der w. Lsg. in Na_2CO_3 fällen Säuren das *Nitrodesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_5N$ (Formel II. nach ANDREOCCI) das besser aus 5 g Nitrochinitrol in 30 ccm Methylalkohol durch 5—10 Min. langes Erwärmen auf 50—60° erhalten wird. Trimetrische, bisphenoide (A. ROSATI) Krystalle (aus 50%ig. Essigsäure oder A.), F. 189—190°, $[\alpha]_D^{24} = +3{,}9°$, l. in k. Na_2CO_3 zu einer blutroten Lsg. a : b : c = 0,4133 : 1 : 2,2646. Beobachtete Formen: {110} {011} {012} {112}. *Acetylprodukt*, $C_{17}H_{19}O_8N$. B. bei 2-stünd. Kochen von 6 g Nitrodesmotroposantonin mit 12 g geschm. Natriumacetat und 60 g Acetanhydrid am Rückflußkühler. Weiße Nädelchen (aus A.), F. 166—167°, $[\alpha]_D^{23} = +2{,}07°$, unl. in k. NaOH, beim Erhitzen verseifbar. — *Nitrochinol*, $C_{15}H_{17}O_6N$

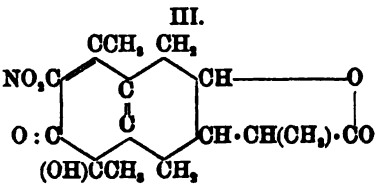
I.



II.



III.



[Formel III. statt der von ANDREOCCI (l. c.) angenommenen]. B. aus dem Nitrochinitrol oder dem Nitrodesmotroposantonin beim Erhitzen mit HNO_3, D. 1,23, auf dem Wasserbade. Krystalle (aus Eg.), die gegen 200° goldgelb werden, gegen 220° anfangen sich zu zers. und völlig bei 237—240° unter Gasentw. sich zersetzen; unl. in W., wl. in organischen Solvenzien, ll. in kons. H_2SO_4 unter Rotfärbung; beim Erhitzen mit Alkalien darin allmählich l. unter Grün-, dann Rotbraunfärbung; aus dieser Lsg. fällt H_2SO_4 einen gelben Körper, sll. in Ä.; beim Durchleiten von SO_2 durch eine sd. Lsg. in verd. Essigsäure wird Nitrodesmotroposantonin, F. 189—190°, erhalten. Bei der Reduktion mit Zn + Essigsäure entsteht dagegen anscheinend die von WEDEKIND (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 240; C. **1905**. I. 372) beschriebene aminodesmotroposantonige Säure. *Acetylprodukt*, $C_{17}H_{19}O_7N$. B. aus Nitrochinol durch Kochen mit 2 Tln. Natriumacetat und 10 Tln. Acetanhydrid. Weiße Nädelchen (aus A.), F. 186—188°. — *Gelbe Verbindung*, F. 145°. B. a) in geringen Mengen in den Mutterlaugen des Nitrochinols, bezw. Nitrodesmotroposantonins, b) in etwas größerer Menge bei kurzem Erhitzen von 5 g Desmotroposantonin mit 5 ccm HNO_3, D. 1,23. Liefert in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin einen Körper, rote Nadeln, der gegen 230° sich bräunt und bei 250—260° unter Zers. schmilzt.

l-Desmotroposantonin verhält sich nach Versa. mit **A. Mannino** ganz wie Desmotroposantonin. Isoliert wurde das *Nitrochinol*, $C_{15}H_{17}O_6N$, Nädelchen (aus Essigsäure), F. 218—220° unter Zers., l. in kons. H_2SO_4 unter Rotfärbung, wl. in gewöhnlichen organischen Solvenzien, das polarisierte Licht links ablenkend. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 41—52. 23/7. [8/4.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

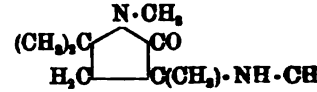
Moritz Kohn, *Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzalaceton*

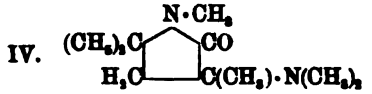
Digitized by Google

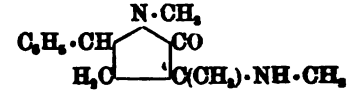
gewinnbare Aminopyrrolidonderivate. Bei der Übertragung der BUCHERER-ZELINSKY-schen Methode (vgl. ZELINSKY, STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1722; C. **1906**. II. 41) auf Aminoketone sollten Diaminosäuren erhalten werden. Mit Methyldiacetonamin einerseits, KCN und NH_4Cl, bezw. Methyl- und Dimethylaminhydrochlorid andererseits ausgeführte Verss. ergaben, daß bei recht glatter Umsetzung Verbb. entstehen, welche 1 Mol. W. weniger enthalten als die erwarteten Diaminosäuren, nämlich Derivate des *Aminopyrrolidons* (I.). — Das *Aminoketon aus Benzalaceton u. Methylamin* (vgl. Monatshefte f. Chemie **28**. 432; C. **1907**. II. 1226) liefert mit KCN und Methylaminhydrochlorid das Aminopyrrolidonderivat V., hat also die Formel $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

I.

II.

III. 

IV. 

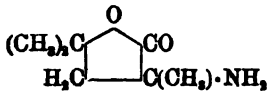
V. 

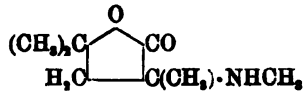
Zur Darst. des *Anhydrids der 2-Amino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_9H_{19}ON_3$ = II., schüttelt man Mesityloxyd mit dem gleichen Gewicht wss. 33%ig. Methylamins bis zum Verschwinden des ersteren, läßt $^1/_2$ Stde. bei 5—10° stehen, fügt zu der so entstandenen wss. Lsg. des Methyldiacetonamins 1 Mol. KCN-Pulver, läßt unter Kühlung eine konz. wss. Lsg. von NH_4Cl einfließen, läßt ca. 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen und erwärmt dann 4 Stdn. auf ca. 60°. Die erkaltete Fl. enthält das entsprechende Diaminonitril, das man mit konz. HCl verseift. Base II. ist eine dicke, fast farblose und geruchlose Fl., $Kp_{.17}$ 140—143°; l. in W. unter Erwärmung, trocken ll., feucht wl. in Äther. Gibt mit der CO_2 der Luft ein festes Carbaminat, mit Phenylsenföl den *Phenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{21}ON_3S$; weiße Kryställchen (aus h. A.), F. 180—181°. — Das *Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_9H_{19}ON_3$ = III., wird auf dieselbe Weise wie II. mittels Methylaminchlorhydrat dargestellt; farblose, fast geruchlose, dickliche Fl., $Kp_{.15-16}$ 128—130°; verhält sich gegen Ä. wie II. Mit Phenylsenföl entsteht der *Phenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{25}ON_3S$; krümliche Kryställchen (aus viel h. A.), F. 132—135°. — Mit sd. Acetanhydrid gibt die Base die *Acetylverb.* $C_{11}H_{21}O_2N_3$; durchsichtige Tafeln (aus Bzl.-Lg.), F. 123—125,5°; sll. in W. mit schwach alkal. Rk. — *Anhydrid der 2-Dimethylamino-4-methylamino-2,4-dimethylpentan-1-säure*, $C_{10}H_{23}ON_3$ = IV., mit Dimethylaminhydrochlorid dargestellt; $Kp_{.18}$ 130—140°. Gleicht in seinen Eigenschaften völlig den niederen Homologen. Mit der CO_2 der Luft entsteht ein Carbaminat, mit CH_3J ein *Jodmethylat*. — $C_{10}H_{23}ON_3(HCl)_2 + PtCl_4$, schuppige Krystalle, wl. in A. — $C_{10}H_{23}ON_3 \cdot CH_3Cl \cdot HCl + PtCl_4$, lichtgelbroter, wl., krystallinischer Nd. — $C_{10}H_{23}ON_3 \cdot CH_3Cl \cdot HCl + 2AuCl_3$, dichte, gelbe Fällung.

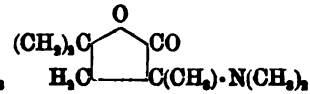
Anhydrid der 2-Methylamino-4-methylamino-2-methyl-4-phenylbutan-1-säure, $C_{15}H_{23}ON_3$ = V., entsteht durch Kondensation des Aminoketons aus Benzalaceton und Methylamin mit KCN und Methylaminhydrochlorid und Verseifung des entstandenen Diaminonitrits; farb- und geruchlose, sehr zähe Fl., $Kp_{.13}$ 181°; trocken ll., feucht wl. in Ä. Mit W. in allen Verhältnissen mischbar. Gibt mit der CO_2 der Luft ein festes Carbaminat, mit Phenylsenföl einen krystallinischen Phenylthioharnstoff. (Monatshefte f. Chemie **29**. 497—508. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Digitized by Google

Moritz Kohn, *Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolactone.* Analog der Einw. von KCN und Aminhydrochloriden auf Methyldiacetonamin etc. (vgl. vorstehendes Ref.), liefert Diacetonalkohol mit KCN und NH_4Cl, Mono- u. Dimethylaminhydrochlorid Oxyaminonitrile, aus denen man durch Verseifung mit kons. HCl die Aminolactone I., II. u. III. erhält. Bei Anwendung von Dimethyl-

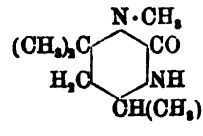
I. 

II. 

III. 

amin entsteht außer III. noch das *Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure* (*α-Methyl-γ-dimethyl-α.γ-dioxybuttersäure*) (vgl. FRANKE, KOHN, Monatshefte f. Chemie **28**. 998; C. **1907**. II. 1599), wahrscheinlich dadurch, daß das primär geb. Cyanhydrin zum Teil nicht mit dem Dimethylamin reagiert.

Lacton der 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure (*α-Methyl-γ-dimethyl-α-amino-γ-oxybuttersäure*), $C_7H_{13}O_2N$ = I., mit NH_4Cl dargestellt; farb- und geruchlose, blätterige Krystallmasse, F. 30–34°; Kp.$_{14-16}$ 122–124°. Gibt mit Phenylsenföl den *Phenylthioharnstoff* $C_{14}H_{18}O_2N_2S$; glasglänzende, wetzstein- und rhomboederähnliche Krystalle (aus h. A.), F. 195—198°. — *Lacton der 2-Methylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* (*α-Methyl-γ-dimethyl-α-methylamino-γ-oxybuttersäure*), $C_8H_{15}O_2N$ = II., aus Diacetonalkohol, KCN u. Methylaminhydrochlorid etc.; farbloses, fast geruchloses Öl, Kp.$_{12}$ 108—111°. Mit Phenylsenföl entsteht der *Phenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{20}O_2N_2S$, blätterige Kryställchen (aus h. A.), F. 152—154°. — *Lacton der 2-Dimethylamino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure* (*α-Methyl-γ-dimethyl-α-dimethylamino-γ-oxybuttersäure*), $C_9H_{17}O_2N$ = III. $(C_9H_{17}O_2N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$, durchsichtige, schmale, rotgelbe Tafeln, swl. in A., ll. in W. — $C_9H_{17}O_2N \cdot CH_3Cl + AuCl_3$, dichter, gelber Nd. — $(C_9H_{17}O_2N \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$, Nadeln und Spieße (aus W.). (Monatshefte f. Chemie **29**. 509—18. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Laboratorium.) HÖHN.

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern**, *Über das 2-Methylamino-4-amino-2-methylpentan.* Zur Darst. des *2-Methylamino-4-amino-2-methylpentans*, $C_7H_{18}N_2$ = $(CH_3)_2C(NHCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, eines Diamins, das zugleich primären und sekundären Charakter hat, reduziert man das Oxim des Methyldiacetonamins in sd. absol. A. mit dem 3-fachen der berechneten Menge Na. Farblose, leicht bewegliche Fl. von äußerst intensivem Amingeruch, Kp. 166—167°. Mit W. unter Erwärmung mischbar, raucht an feuchter Luft; ll. in A. — $C_7H_{18}N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$, krystallinisch, zers. sich bei ca. 215°, sowie mit h. W. — $C_7H_{18}N_2 \cdot 2HCl + 2PtCl_4$, kurze Säulen (aus salzsaurer Lsg.), zers. sich bei ca. 220°;  zll. in W. — Pikrat, $C_7H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Schuppen (aus h. W.), wl. in k. W. Zers. sich bei 199—200°. — Durch 30-stdg. Erhitzen des Diamins mit 1 Mol. Diäthylcarbonat auf 200° im Rohr entsteht der *cyclische Harnstoff* $C_8H_{16}ON_2$ (Formel nebenstehend); weiße, körnige Krystalle (aus Ä.), F. 132—133°, Kp.$_{741}$ 292—293°. (Monatshefte f. Chemie **29**. 519—23. 30/7. [14/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

J. Eury, *Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit den Pyrasolonen.* Behandelt man *Antipyrin* in sd. alkal. Lsg. mit einem Hg-Salz oder eine sd. Antipyrinlsg. mit frisch gefälltem HgO, so erhält man eine Lsg. von *Quecksilberantipyrinat*, $(C_{11}H_{11}ON_2)_2Hg \cdot H_2O$, aus der die Verb. beim Erkalten aus-

Digitized by Google

krystallisiert. Der letztere Weg zur Darst. dieser Verb. ist der beste. Farblose, geruch- und geschmacklose, häufig aus optisch-aktiven, prismatischen Nadeln bestehende Krystalle, die sich am Licht etwas grau färben, F. 180° (korr.), l. in W. von 15° zu 0,42%, in sd. W. zu 4,37%, in 10%ig. NaCl-Lsg. von 15° zu 1,26%, in k. 90%ig. A. zu 2,02%, in sd. 90%ig. A. zu 43,48%, ll. in Chlf., wl. in den Ölen. Die wss. Lsg. des Quecksilberantipyrinats reagiert schwach alkal. Die Verb. zeigt die charakteristischen Rkk. des Antipyrins, nicht aber diejenigen des Hg, mit Ausnahme der H_2S-Rk. In der Mehrzahl der verd. SS. ist das Antipyrinat l.; einige SS., wie HCl, HNO_3, rufen einen weißen, im Überschuß der S. l. Nd. hervor, während andere SS., wie H_2SO_4, Essigsäure u. H_3PO_4, eine Fällung nicht bewirken.

Um den Platz des Hg im Mol. des Antipyrinats zu bestimmen, ließ Vf. auf diese Verb. zunächst Äthyljodid in Ggw. von Chlf. einwirken u. erhielt dabei eine Verb. $C_{46}H_{54}O_4NJ_4Hg_2$, gelbliche Krystalle, F. 202°, unl. in W., swl. in A. u. Chlf., in der ein Prod. von der Zus. $2C_{11}H_{11}ON_2(HgJ) + [C_{11}H_{11}ON_2(C_2H_5)]_2 \cdot HgJ_2$ vorlag, das bei der Behandlung mit H_2S oder KCN nicht das erwartete Äthylantipyrin, sondern Antipyrin selbst lieferte. Methyl- u. Propyljodid reagierten mit dem Antipyrinat in analoger Weise; im ersteren Falle entstanden schwach gelbliche Krystalle vom F. 186°, die bei der Einw. von KCN ebenfalls Antipyrin lieferten, im letzteren Falle gelbliche, in h. Chlf. relativ ll. Krystalle vom F. 186°.

Das Methylphenylpyrazolon, Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon) und Diantipyrinmethan (Formopyrin) reduzieren in sd. wss. Lsg. frisch gefälltes HgO, ohne es zu lösen. Dagegen bildet das *Tolypyrin*, analog wie das Antipyrin, mit HgO *Quecksilbertolypyrinat*, $(C_{18}H_{18}ON_2)_2Hg \cdot 2H_2O$, weiße Krystalle, F. 187°, fast unl. in k. W., leichter in sd. W., ll. in A. und Chlf., die sich im übrigen wie das Quecksilberantipyrinat verhalten. — Die Fähigkeit der Pyrazolone, mit dem HgO sich zu verbinden, scheint also von der Ggw. eines freien H-Atoms in der 4-Stellung abhängig zu sein. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 384—94. Juli.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Andreasch, *Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte.* In Fortsetzung von Monatshefte f. Chemie 27. 1211 und WAGNER, Monatshefte f. Chemie 27. 1233; C. 1907. I. 970 u. 971 stellte der Vf. die vom m-Toluidin u. Benzylamin sich ableitenden Verbb. dar. — *v-m-Tolylrhodaninsäure*, $C_{10}H_9ON_4S_2$ (I.); entsteht aus dem *Ammoniumsalz der m-Tolyldithiocarbaminsäure* (das Salz bildet sich beim Mischen molekularer Mengen von m-Toluidin, CS_2 und wss. NH_3 mit wenig A.; weiße Krystallmasse) mit Monochloressigsäureäthylester neben Thioglykolsäure, die mit $NaHCO_3$-Lsg. entfernt wird; grobkrystallinisches, fast weißes Pulver von mkr. dicken Säulen oder Prismen (aus h. A.), F. 148°, unl. in W., sll. in sd. A. und Chlf., Aceton und Ä.; in den alkoh. Mutterlaugen findet sich der *Tolyldithiocarbaminessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, kurze, dicke, glashelle, zu Drusen zusammengelegte Prismen, F. 77°, ll. in Chlf., Aceton u. Ä., unl. in PAe. — *β-Benzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{13}ONS_2$ (II.); aus Tolylrhodaninsäure und Benzaldehyd in Eg.; schwefelgelbe, mkr. Nädelchen (aus h. Alkohol), F. 124°. — *β-o-Oxybenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{13}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4OH$; aus Salicylaldehyd; hochgelbe, helianthinähnliche Blättchen (aus A.), färbt sich bei 190° rötlich, ist bei 220° geschmolzen; sll. in h. Aceton und h. A., weniger l. in Chlf. und Ä.; gibt ein in A. mit karmoisinroter Farbe l. Na-Salz, dessen Farbe mit SS. nach gelb umschlägt. Bei der Kondensation mit Eg. in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat entsteht *Acetyl-β-o-oxybenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{15}O_3NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4O \cdot COCH_3$; weißlichgraue Schüppchen, F. 231°. — *β-m-Nitrobenzal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{12}O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, entsteht beim Erhitzen der Komponenten in Eg. oder aus Tolyldithiocarbaminessigester, m-Nitrobenzaldehyd,

Digitized by Google

Eg. und essigsaurem Na; lichtchromgelbes Pulver von mkr., feinen Nädelchen, F. 234°, l. in h. Eg. u. Chlf., wl. in A. — *p-Dimethyl-p-aminobensal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{16}ON_2S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; aus den Komponenten in Eg.; scharlachrotes Pulver von mkr. Nadeln (aus A.), F. 140°, ll. in Aceton und Chlf., weniger l. in Ä.; die Lagg. sehen wie Bichromatlagg. aus und färben Wolle, Seide und tierische Haut orangegelb. — *β-Methylendioxybensal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{13}O_3NS_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_3 \cdot O_2 \cdot CH_2$; aus Piperonal u. Tolylrhodaninsäure; chromgelbes, krystallinisches Pulver (aus h. A.), F. 178°, sll. in Chlf., weniger l. in Aceton und Ä., unl. in PAe. — *β-Cinnamal-v-m-tolylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{15}ONS_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; gelbbraunes, grobkörniges Krystallpulver, F. 145–146°, l. in h. A.

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2$ II. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot C : CH \cdot C_6H_5$ III. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2$

IV. $H_2N \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2$ V. $H_2N \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot C : CHC_6H_4 \cdot NO_2$ VI. $CH_2(CO_2H) \cdot N(CO) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2$

v-Benzylrhodaninsäure, $C_{10}H_9ONS_2$ (III); man stellt aus 2 Mol. Benzylamin, der zwei- bis dreifachen Menge A. und 1 Mol. CS_2 das Benzylaminsalz der Benzyldithiocarbaminsäure (weiße Blättchen) dar und erhitzt dieses mit 1 Mol. Chloressigester im Wasserbad; glänzende, weiße Blättchen (aus sd. A.), F. 83°, unl. in W., ll. in sd. A., in Chlf. und Aceton, weniger l. in Ä., fast unl. in PAe. — *β-Bensal-v-benzylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{13}ONS_2$ = $C_6H_5CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_5$; goldgelbe Nädelchen (aus A.), F. 219°, ll. in Chlf. und Aceton, weniger l. in Ä., fast unl. in PAe. — *β-m-Nitrobensal-v-benzylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ = $C_6H_5CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; hochgelbe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus sd. A.), wird von 170° ab dunkler, F. 183°; wl. in Chlf. und Aceton, fast unl. in Ä.; wird am Licht oberflächlich farblos. — *β-Dimethyl-p-aminobensal-v-benzylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{18}ON_2S_2$ = $C_6H_5CH_2 \cdot C_3ONS_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; hochroter Krystallfilz aus feinen Nadeln oder dunkelrote, chromsäureähnliche Nadeln mit blauem Glanze (aus A.), F. 177°, sll., wl. in PAe.

v-Aminorhodaninsäure, $C_3H_4ON_2S_2$ (IV.); man stellt aus Hydrazinhydratlsg., etwas CS_2 und A. zuerst das Hydrazinsalz der Dithiocarbazinsäure her u. erwärmt den entstandenen Krystallbrei mit Chloressigester auf dem Wasserbad; gelblichweiße, spröde, glänzende Nadeln (aus sd. W.), F. 92°, schm. mit h. W. zu einem Öl, das sich beim Kochen vollständig löst, sll. in Aceton, h. A. und Ä., swl. in Chlf. Die äth. Mutterlauge enthält neben Thioglykolsäure seidenglänzende, kaffeinartige, leicht veränderliche, sehr elektrische Nadeln vom F. 60° von der Formel $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$ (?). — *β-m-Nitrobensal-v-aminorhodaninsäure*, $C_{10}H_7ON_3S_2$ (V.), gelbes, aus Nädelchen bestehendes Pulver (aus A.), ist bei 175—176° zu einer braunen M. geschmolzen; sll. in A., Chlf., l. in Aceton, fast unl. in Ä. — *β-Dimethyl-p-aminobensal-v-aminorhodaninsäure*, $C_{12}H_{13}ON_3S_2$; zinnoberrotes, schweres Krystallpulver von mkr. blattförmigen Tafeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus A.), zers. sich von 200° ab, ist bei 266° geschmolzen.

Rhodanineessigsäure, $C_5H_5O_3NS_2$ (VI.) Da Aminosäuren, Peptone und Eiweißkörper in alkal. Lagg. CO_2 addieren (vgl. SIEGFRIED, Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 85; **46**. 401; C. **1905**. I. 1140; **1906**. I. 451), so versuchte der Vf. die Addition von CS_2 zu Dithiocarbaminsäuren, welche mit Chloressigester substituierte Rhodaninsäuren liefern mußten. Er erhielt so aus 1 Mol. Glykokoll, 1 Mol. gesättigter Barythydratlösung, einem kleinen Überschuß von CS_2 und A. das dithiocarbaminsaure Salz,

Digitized by Google

welches mit 1 Mol. Chloressigester auf dem Wasserbade gelbe mosivgoldartige Blättchen (aus h. W.), bisweilen auch grünlichgelbe Nadeln (unreiner?) des Ba-Salzes der S., $C_{10}H_8O_6N_2S_4Ba$, lieferte, das auch aus dem entsprechend hergestellten K-Salz und $BaCl_2$ entstand und mit der äquivalenten Menge $^1/_1$-n. H_2SO_4 die freie, gut krystallisierende Rhodaninessigsäure lieferte; dünne, spröde, gelblichweiße Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100°, teilweise schon im Vakuum entweicht (Trübewerden); die krystallwasserfreie, auf Lackmus sauer reagierende Säure hat F. 145°; sll. in Aceton, Ä. u. A., sll. in h. W., kaum l. in Chlf.; die neutralisierte Lsg. gibt mit Bleiacetat weiße, flockige, mit $CuSO_4$ schmutziggrüne, mit $AgNO_3$ rostrote, zersetzliche Ndd. — Mit Eg., Na-Acetat und Benzaldehyd entsteht die *β-Benzalrhodaninessigsäure*, $C_{12}H_9O_3NS_2$; hochgelbe Nadeln (aus sd. Eg.), beginnt bei 200° sich zu zers., F. 240°; wl. in h. A., Chlf., Aceton und Ä. und in sd. W. — *β-m-Nitrobenzalrhodaninessigsäure*, $C_{12}H_8O_5N_2S_2$; cadmiumgelbe Nädelchen (aus Eg.), färbt sich unter Zers. von 200° an dunkler, ist bei 270—280° geschm., wl. in Aceton, Chlf., Ä. und sd. Alkohol. — *β-Dimethyl-p-aminobenzalrhodaninessigsäure*, $C_{14}H_{14}O_3N_2S_2$; dunkelrote, kleine, murexidähnliche Blättchen mit grüner Oberflächenfarbe (aus A.) oder mkr. orangerote, blattartige Tafeln, F. 235° unter Zers., sll. in Aceton, weniger l. in Ä. und Chlf., l. in h. W.; färbt tierische Faserstoffe orange. — Auch andere *Aminosäuren* (Alanin, Aminobenzoesäure, Asparagin) scheinen ähnlich zu reagieren und der Vf. versucht. Prodd. der Hydrolyse der Eiweißstoffe so abzuscheiden. (Monatshefte f. Chemie **29**. 399—420. 27/6. [2/4.].) BLOCH.

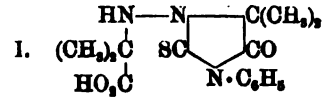
J. R. Bailey und **C. P. Randolph**, *Über die Entschwefelung der Thiohydantoine.* (I. Mitteilung.) Die Entschwefelung von 5,5-Dimethyl-3-R(alkyl, aryl)-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoinen (vgl. I.) zu den entsprechenden Hydantoinen (II.) u. die Oxydation der letzteren zu Tetrazonen (1-Azo-5,5-dimethyl-3-R-hydantoinen, III.) (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1006; C. **1904**. II. 1028) kann zu einer Operation vereinigt werden, wenn man die 5,5-Dimethyl-3-R-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoine mit Bromwasser behandelt. — Bei einer allgemeineren Unters. der *Thiohydantoine* zeigte es sich, daß man entgegen der Vermutung, die man nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 425 und MARCKWALD, NEUMARK und STELZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3287; C. **92**. I. 140) hegen konnte, bei Einw. von HgO in keinem einzigen Fall das der S-Verb. entsprechende O-Hydantoin isolieren konnte. Doch tauschen die Alkalisalze der zugehörigen *Thiohydantoinsäuren* mit HgO ihr S-Atom leicht gegen O aus und die entstehenden Hydantoinsäuren können leicht zu Hydantoinen anhydrisiert werden. — 5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (VI.) reagiert wie seine Isobuttersäureaminosubstitutionsprodd. (s. oben) mit HgO, gibt aber nicht das entsprechende O-Hydantoin. Bromwasser entschwefelt dagegen sämtliche Thiohydantoine aus der α-Aminoisobuttersäure in normaler Weise. Ist jedoch am C-Atom 5 noch ein ersetzbarer H (z. B. bei Thiohydantoinen aus Glykokoll oder Alanin), so entschwefelt Bromwasser zwar auch leicht, aber es wirkt gleichzeitig substituierend; wahrscheinlich sind die Endprodd. hierbei identisch mit den Verbb., welche die O-Hydantoine mit Br liefern.

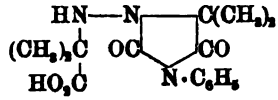
Experimenteller Teil. *5,5-Dimethyl-3-phenyl-1-azohydantoin*, $C_{22}H_{22}O_4N_6$ (III.); man löst Aminoisobuttersäure-5,5-dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (I.) in A., gibt wenig überschüssiges Bromwasser zu, läßt stehen und entfernt den Überschuß des Br mit schwefliger S. Krystalle (aus Acetessigester), fast unl. in wss. A.

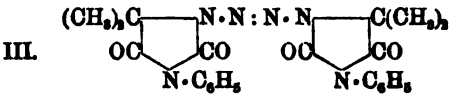
Einw. von HgO auf die Alkalisalze der Thiohydantoinsäuren. Man kocht die Thiohydantoine mit 1 Mol.-Gew. KOH, verd. auf mehrere hundert ccm, erhitzt mit HgO so lange, bis keine Schwärzung mehr damit eintritt, filtriert, dampft ein und fügt HCl zu; krystallisiert die Hydantoinsäure nicht aus, so behandelt man das Hydantoin mit $Ba(OH)_2$. Man kann auch die beim Erhitzen von je 1 Mol.-Gew.

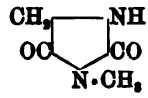
Digitized by Google

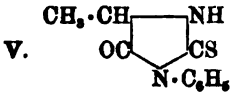
KOH, Aminosäure u. Senföl in verd. A. erhältliche Lsg. direkt entschwefeln ohne Isolierung des Thiohydantoins. Bei der Darst. des Hydantoins kann man die Abscheidung der Hydantoinsäure umgehen und sofort mit starker HCl eindampfen. — *3-Methylhydantoin*, $C_4H_6O_2N_2$ (IV.); aus methylthiohydantoinsaurem K; Krystalle (aus A.). — *3-Äthylthiohydantoin*, $C_5H_8O_2N_2$; langgestreckte, prismatische Tafeln (aus W. und A.), F. 103° (korr.); Löslichkeit ähnlich der Methylverb. — *Äthylhydantoinsäure*, $C_5H_{10}O_3N_2$; ungelöst aus A., F. 132° (korr.) unter Zers., ll. in A. und W., wl. in Ä., Bzl. und Chlf. — *3-Allylhydantoin*, $C_6H_8O_2N_2$; Aggregate von langen und dünnen Nadeln (aus Ä.), F. 78° (korr.). — *3-Phenylhydantoin;* auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; F. 154,5° (korr.). — *Phenylhydantoinsäure*, $C_9H_{10}O_3N_2$;

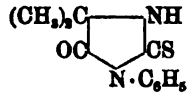


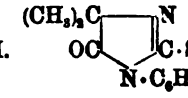












F. 197° (korr.); *Ester* derselben, F. 111° (korr.). — *3-p-Tolylhydantoinsäure*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$; Krystalle (aus absol. A.), zers. sich bei 203° (*p-Tolylsenföl* wird besser durch Dest. im Vakuum als durch Übertreiben mit Wasserdampf gereinigt). *Ester;* dargestellt durch zweiwöchentliches Stehen der S. mit 3%ig. alkoh. HCl; F. 166° (korr.) aus Bzl., A. oder W.; wl. in Ä. — *3-p-Tolylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$; dünne Nadeln (aus W.), F. 211° (korr.). — *5-Methyl-3-phenylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (V.); aus dem thiohydantoinsauren Salz und HgO entsteht beim Ansäuern die Methylphenylhydantoinsäure, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, die sich bei 170° zers. u. mit HCl das Hydantoin gibt; dünne Nadeln (aus A.), F. 172° (korr.), ll. in h. W., A., Chlf. u. Bzl., wl. in Ä.

Bei den anderen beschriebenen Hydantoinen wurde das Entschwefeln (nahezu quantitativ) so ausgeführt, daß die alkoh. Lsg. des Thiohydantoins mit wenig überschüssigem Bromwasser stehen gelassen, das überschüssige Br mit schwefliger S. fortgenommen, im Vakuum eingeengt und die gebildete H_2SO_4 mit $BaCO_3$ entfernt wurde. — *α-Aminoisobuttersäure;* k. verd. H_2SO_4 (8 ccm konz. H_2SO_4 + 29 ccm W.) wurden zu 12,6 g Acetylaminoisobuttersäurenitril gefügt, nach der Rk. abgekühlt, einige Tage stehen gelassen, dann zum Kochen erhitzt und eingeengt, das Sulfat (es gibt mit $NaNO_2$ α-Oxyisobuttersäure) mit $Ba(OH)_2$ versetzt u. die freie α-Aminobuttersäure oder ihre Salze nach MARCKWALD, NEUMARK und STELZNER in das Thiohydantoin verwandelt. Auch aus α-Aminoisobuttersäurenitril wurden Thiohydantoine dargestellt, z. B. in äth. Lsg. mit 1 Mol. Phenylsenföl, und nach dem Kochen des sich abscheidenden Thioharnstoffs mit A. und HCl das *5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin*, $C_{11}H_{12}ON_2S$ (VI.), erhalten; diamantglänzende, flache Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen (aus A.), F. 174° (korr.), ll. in Bzl., sll. in k. Chlf., wl. in CS_2. — *Methyläther*, $C_{12}H_{14}ON_2S$ (VII.); Krystalle (aus Bzl. + PAe. oder aus verd. A.), F. 96° (korr.), sll., wl. in W., entfärbt Bromwasser u. geht damit in 5,5-Dimethyl-3-phenyl-2-hydantoin über. — $(C_{12}H_{14}ON_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$; körniges, hell orangefarbenes Pulver, zersetzt sich bei etwa 240°, swl. — $C_{12}H_{14}ON_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$; kanariengelbe Nadeln (aus A.), F. 194°. — *5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, breite Prismen mit gut ausgebildeten Domen und Flächen (aus W.), F. 171° (korr.). — *3,5,5-Trimethylthiohydantoin*, $C_6H_{10}ON_2S$; aus α-Aminoiso-

Digitized by Google

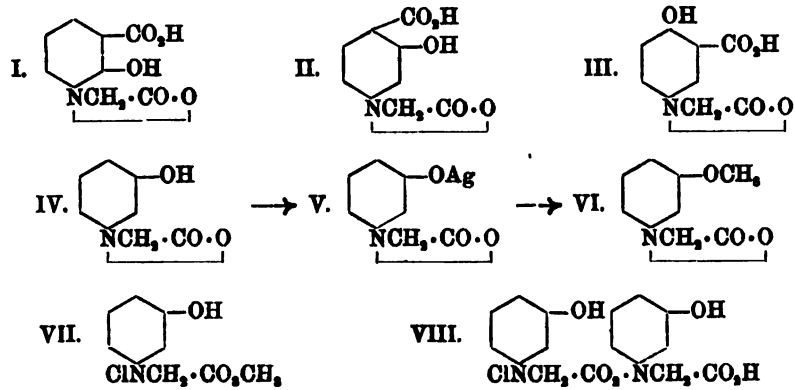
butyronitril oder besser aus α-Aminoisobuttersäure wie die Phenylverb.; mkr. Prismen (aus W.), F. 145° (korr.), ll.; gibt mit HgO anscheinend eine wl. Verb. — *3,5,5-Trimethylhydantoin*, $C_6H_{10}O_2N_2$; Prismen mit gut entwickelten Domen und Flächen (aus W.), F. 149° (korr.), wl. in Ä. — *5,5-Dimethyl-3-p-tolylthiohydantoin*, $C_{12}H_{14}ON_2S$; zu Büscheln verwachsene Nadeln (aus A.), F. 223°, l. in Bzl., Chlf. und Ä., wl. in W. und PAe. — *5,5-Dimethyl-3-p-tolylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$; Krystalle (aus A.), F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2494—2505. 25/7. [17/6.] Chem. Inst. d. Univ. Texas.) BLOCH.

J. R. Bailey und **C. P. Randolph**, *Kritische Bemerkungen zu einer Abhandlung von W. Marckwald, M. Neumark und R. Stelzner: „Über Thiohydantoine und von diesen derivierende Basen"*. Die früher von den genannten Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 3278; C. **92**. I. 140) und jetzt von BAILEY und RANDOLPH gewonnenen Verbb., welche gleiche Strukturformeln zeigen müßten, können nicht wohl miteinander identisch sein. Nach den Ergebnissen des vorsteh. Referates, besonders nach der Struktur der erhaltenen Entschwefelungsprodd., glauben die Vff. die wirklichen Thiohydantoine erhalten zu haben, während die den früher dargestellten Verbb. zugesprochene Konstitutionsformel nicht zutreffend sein dürfte. Die Vff. zeigen die Verschiedenheit der Verbb. an den tabellarisch gegenübergestellten FF. STELZNER wird die Kondensation der α-Aminoisobuttersäure mit Senfölen wiederholen u. die Ursache der verschiedenen Ergebnisse zu ergründen versuchen. — Das saure *Aminoisobuttersäuresulfat* $C_4H_9O_2N \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ STELZNERs haben die Vff. nicht erhalten, dagegen ein neutrales Sulfat $(C_4H_9O_2N)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, als sie reine α-Aminoisobuttersäure in wenig W. mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. $^1/_2$-n. H_2SO_4 versetzten; aus W. bildet es große, flache Prismen, die ll. in W., wl. in absol. A. sind und im Exsiccator über H_2SO_4 2 Mol. H_2O verloren. Die daraus dargestellten Thiohydantoine erwiesen sich identisch mit den aus der freien S. oder dem Nitril dargestellten. Das HCl-Salz der S. gibt, in das Na-Salz übergeführt u. dann mit Phenylsenföl behandelt, fast 100% Ausbeute an *5,5-Dimethyl-3-phenylthiohydantoin* (VI.). Das *o-Hydantoin* entsteht auch aus 1-Azo-5,5-dimethyl-3-phenylhydantoin und H_2SO_4, oder wenn man α-Aminoisobuttersäurenitril mit Phenylisocyanat kondensiert und verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2505—8. 25/7. [17/6.] Chem. Inst. d. Univ. Texas.) BLOCH.

Alfred Kirpal, *Über einige neue Betaine der Pyridinreihe*. Die aus Oxypyridincarbonsäuren und Chloressigsäure erhaltenen Verbb. sollten nach LIEBRECH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**. 12) Betaine der genannten Oxysäuren sein, z. B. α-Oxynicotinsäurebetain (I.), β-Oxyisonicotinsäurebetain (II.) u. γ-Oxynicotinsäurebetain (III.). Befremdend wirkte, daß diese Prodd. sich glatt wie zweibasische SS. titrieren ließen. Nun ist das aus β-Oxypyridin u. Chloressigsäure dargestellte β-Oxypyridinbetain (IV.) selbst eine einbasische S. u. gibt mit Ag_2O ein Ag-Salz (V.); dieses gibt mit Methyljodid in der Kälte eine alkylierte Verb., welche durch NH_3 nicht verändert wird u. daher als ein Äther (VI.) anzusehen ist, wodurch die Struktur des Betains nach IV. erwiesen erscheint. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß es nicht gelang, aus dem Additionsprod. von Chloressigsäuremethylester und β-Oxypyridin den chlorfreien Ester zu erhalten; mit Ag_2O oder H_2O allein wird der Chlorester VII. unter B. von β-Oxypyridinbetain (IV.), bezw. dessen Chlorhydrids, verseift. Der Äther (VI.) ist dagegen sehr beständig und wird durch Alkalien nur langsam verseift. — Das Verhalten des β-Oxypyridinbetains bei der Neutralisation mit Alkali ist demnach dem *sauren Charakter des Phenols* zuzuschreiben, der durch *cyclische Salzbildung* in so hohem Maße verstärkt wird, daß das Phenol einer Carbonsäure vergleichbar ist und ein gleiches darf bei den Oxypyridincarbonsäuren angenommen

Digitized by Google

werden. — Beim Erhitzen des β-Oxypyridinbetains u. seines Äthers mit HJ wandert *Alkyl* an den N, so daß die Verbb. bei der *Methoxylbest.* nach HERZIG u. MEYER Stickstoffmethyl ergeben, ohne daß sich Alkyl am N befindet. Es darf also, wenn ein Zerfall des Moleküls in diesem Sinne eintreten kann, eine *Alkylimidbest.* nach HERZIG und MEYER nicht durchgeführt werden.



Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) Wird *β-Oxypyridin* mit überschüssigem A. und der doppelten Menge Chloressigsäure auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht das *basische Salz des β-Oxypyridinbetains*, $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$ (VIII.); farblose Nadeln (aus A.), F. 185° unter Zers.; entsteht auch beim Umkrystallisieren des normalen Chlorhydrides aus A. und geht beim Eindampfen mit kons. HCl in das *normale Chlorhydrid*, $C_7H_8O_3NCl$ = HO·C_5H_4N(Cl)CH_2CO_2H über. Aus dem basischen Salz entsteht mit Ag_2O oder mit Lauge das *β-Oxypyridinbetain*, $C_7H_7O_3N$ (IV.), Tafeln mit 1 Mol. H_2O, rhombenförmige Krystallplatten (aus A. + W.), F. 182° unter Braunfärbung und Zers. — $(Ag·C_7H_6O_3N)_2·3H_2O$ (V.); farblose Nädelchen (aus A.). — *Methyläther*, $C_8H_9O_3N$ (VI.); farblose Nadeln (aus Methylalkohol + Ä.), F. 160° unter Zers. Bei Einw. von Methylalkohol u. CH_3J in der Wärme oder bei zu langer Dauer in der Kälte entsteht ein öliges, jodhaltiges Prod., wahrscheinlich das Methylesterjodid des Betainmethyläthers. — Aus 2 g β-Oxypyridin u. 40 g Chloressigsäuremethylester auf dem Wasserbade entsteht der *β-Oxypyridinbetainchlormethylester*, $C_8H_{10}O_3NCl$, (VII.); farblose glänzende Tafeln, F. 155° unter Zers., ll., unl. in Ä. — $(C_8H_{10}O_3NCl)_2PtCl_6$; orangegelbe Täfelchen mit $2H_2O$ (aus W.), F. 205°. — *α-Oxynicotinsäurebetain* (*α-Oxy-β-carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (I.); entsteht bei mehrstdg. Erhitzen einer schwach alkal. Lsg. von α-Oxynicotinsäure mit Chloressigsäure; Nädelchen (aus W.), F. 240° unter Zers. — *β-Oxyisonicotinsäurebetain* (*β-Oxy-γ-carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (II.); Nädelchen, F. 200° unter Zers. — *γ-Oxynicotinsäurebetain* (*γ-Oxy-β-carboxypyridinbetain*), $C_8H_7O_5N$ (III.); Täfelchen, F. 220° unter Zers. (Monatshefte f. Chemie **29**. 471—84. 27/6. [2/4.] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

Treat B. Johnson, *Untersuchungen über Pyrimidine. Eine Methode zur Trennung von Thymin und Uracil.* 29. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. **38**. 659; C. **1908**. I. 391.) KOSSEL u. dessen Mitarbeiter haben Methoden angegeben, um die Purinbasen (Xanthin, Guanin, Adenin und Hypoxanthin) in den Spaltungsprodd. der Nucleinsäuren quantitativ zu bestimmen. Methoden zur quantitativen Trennung der Pyrimidinderivate sind bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. eine Methode zur *Trennung von Uracil u. Thymin*, die

Digitized by Google

auf dem S. 802 beschriebenen Verhalten dieser Verbb. gegen rauchende HNO_3 und dem Umstande beruht, daß die Löslichkeit von *5-Nitrouracil* und *Oxynitrohydrothymin* in k. absol. A. sehr verschieden ist. Das Hydropyrimidin ist all., während 5-Nitrouracil zur vollkommenen Lsg. 800—900 Teile k. A. erfordert. Die Trennung wird in der folgenden Weise ausgeführt:

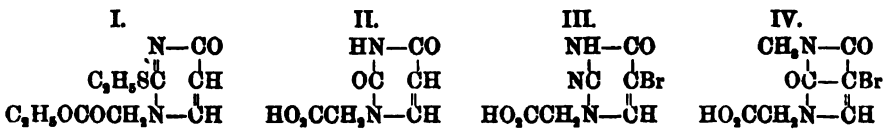
Das Gemisch aus Thymin und Uracil wird bei 100° getrocknet, fein gepulvert und bei gewöhnlicher Temp. (20°) in rauchender HNO_3 gelöst. Es ist von Wichtigkeit, daß die HNO_3 die D. 1,5 hat und in genügender Menge vorhanden ist, um alles Uracil und Thymin zu lösen. Man verwendet am besten 10 ccm HNO_3 auf 1 g Pyrimidingemisch und löst, wenn man Anteile von 1 g anwendet, am besten im Krystallisierschälchen von 5,5 cm Durchmesser. Wenn die Pyrimidine vollkommen gelöst sind, verdampft man bei 50—60° zur Trockne. Wenn Verunreinigungen zugegen sind, die bei dieser Temp. durch die HNO_3 oxydiert werden, so kann die überschüssige HNO_3 auch durch Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 entfernt werden. Das Gemisch aus Nitrouracil und Oxynitrohydrothymin wird dann im Mörser pulverisiert und mit k. absol. A. verrieben, wobei 15 ccm A. auf 1 g des ursprünglichen Gemisches verwendet werden. Das unl. Nitrouracil wird abgesaugt, mit 5 ccm k. A. gewaschen, aus h. A. oder W. umkrystallisiert und durch die Elementaranalyse u. dadurch identifiziert, daß man es mit Aluminiumamalgam zu 5-Aminouracil reduziert. 5-Aminouracil gibt ein charakteristisches Pikrat, F. 247° (vgl. WHEELER u. BRISTOL, Amer. Chem. Journ. **33**. 437; C. **1905**. I. 1709). Die alkoh. Lsg. von Oxynitrohydrothymin läßt man spontan unter gutem Luftzug verdunsten. Den A. auf dem Wasserbade zu verdampfen, ist nicht angebracht. Das zurückbleibende Oxynitrohydrothymin krystallisiert man aus möglichst wenig h. W. um und identifiziert es durch den F. und seinen charakteristischen Krystallhabitus. Die Beleganalysen zeigen, daß die Trennung quantitativ verläuft. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 407—18. Juni. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) ALEXANDER.

Henry L. Wheeler und **Leonard M. Liddle**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Uracil-3-essigsäure.* 31. Mitteilung. (30. Mitt. vgl. JOHNSON, S. 802.) JOHNSON u. HEYL (Amer. Chem. Journ. **37**. 628; C. **1907**. II. 449) haben gezeigt, daß bei Einw. von CH_2J auf *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin* in alkoh.-alkal. Lsg. 1-Methyl-2-äthylmercapto-6-oxypyrimidin entsteht. Vff. fanden, daß dieses Pyrimidin durch Chloressigsäureäthylester unter entsprechenden Bedingungen in 3-Stellung alkyliert wird, so daß *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäureäthylester* (I.) entsteht. Der Ester geht beim Erwärmen mit Alkali in Lösung. HCl (aber nicht Essigsäure) fällt aus der alkal. Lsg. *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäure*, die beim Erwärmen mit HCl unter Abspaltung von Mercaptan in *Uracil-3-essigsäure* (II.) übergeht. Die Mercaptosäure entsteht auch aus 2-Äthylmercapto-6 oxypyrimidin bei Einw. von chloressigsaurem K in alkal. Lsg. und Uracil-3-essigsäure kann direkt aus Uracil durch Einw. von Chloressigsäure in alkal. Lsg. erhalten werden. Bei Einw. von Jodessigsäureester auf Uracil entsteht dieselbe S., wie bei Einw. des Cl-Esters. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei jedem neuen Alkylderivat die Struktur besonders bestimmt werden muß.

Experimentelles. *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_3N_2S$ (I.). B. Äquimolekulare Mengen Na, 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin und Chloressigsäureäthylester löst man in der angegebenen Reihenfolge in A. und kocht, bis die Lsg. nicht mehr alkal. reagiert (2—3 Stdn.) Farblose Prismen (aus W.), F. 129° ohne Aufbrausen, ll. in A. und verd. Alkali. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-3-essigsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2S$, Prismen (aus A.), die sich zu farnartigen Gebilden vereinigen, F. 208—209° unter geringem Aufbrausen, sll. in h., l. in k. A., wl. in W. — *Uracil-3-essigsäure*, $C_6H_6O_4N_2$ (II.), stellt man am besten

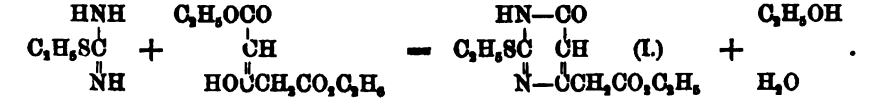
Digitized by Google

dadurch dar, daß man eine wss. Lsg. von Uracil und 2 Mol. KOH mit der berechneten Menge Chloressigsäure kocht, bis die Lsg. sauer reagiert u. bei weiterem Kochen mit einigen Tropfen KOH alkalisch bleibt. Kleine Krystallblöcke oder Tafeln, F. 285° unter Aufbrausen, ll. in h., l. in k. W., fast unl. in A. Die S. zeigt keine Tendenz zur B. eines Hydantoins. Bei 10-stdg. Kochen mit HCl oder 1½-stdg. Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 bleibt sie unverändert. Bei Einw. von Bromwasser und $Ba(OH)_2$ tritt keine Färbung auf. K-Salz, lange, flache Prismen, sll. in k. W. Cu-Salz, kleine, hellblaue Krystalle. Ba-Salz, $(C_6H_5O_4N_2)_2Ba$, zu Kugeln vereinigte Nadeln, ll. in h. W. Wird durch Essigsäure nicht zersetzt. — *Uracil-3-essigsäuremethylester*, $C_7H_8O_4N_2$, wurde in üblicher Weise durch Verestern dargestellt. Nadeln, die teilweise bei 177° und vollkommen bei ca. 216° schm., ll. in h. W., h. A. — *5-Bromuracil-3-essigsäure*, $C_6H_5O_4N_2Br$ (III.), entsteht, wenn man eine wss. Lsg. von Uracil-3-essigsäure mit überschüssigem Br behandelt und die Lsg. an der Luft verdunsten läßt. Büschel farbloser Nadeln, F. 244° unter Aufbrausen, ll. in h., wl. in k. W.; fast unl. in A. — *5-Nitrouracil-3-essigsäure*, $C_6H_5O_6N_3$. B. 2 g Uracil-3-essigsäure, 10 ccm kons. HNO_3 u. 5 ccm kons. H_2SO_4 erwärmt man auf dem Wasserbade. Farblose Prismen, F. 264—265° unter Aufbrausen. — *1-Methyluracil-3-essigsäure*, $C_7H_8O_4N_2$ (IV.), entsteht aus 1-Methyluracil



u. Chloressigsäure (2,6 g 1-Methyluracil, 3 g $ClCH_2CO_2H$, 3,2 g KOH u. 20 ccm W. erwärmt man auf dem Wasserbade, bis saure Rk. eintritt) und bei Einw. von überschüssigem CH_3J auf eine wss. Lsg. von Uracil-3-essigsäure und 4 Mol. KOH. (Das Gemisch versetzt man mit der zur Lsg. ausreichenden Menge CH_3OH u. läßt 2 Tage lang in der Wärme stehen.) Nadelförmige Prismen oder prismatische Platten (aus W.), F. 239—240° ohne Aufbrausen. Die Identität der nach beiden Methoden erhaltenen S. beweist, daß Uracil-3-carbonsäure die angegebene Struktur besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1152—56. Juli. [Mai] New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Henry L. Wheeler und **Leonard M. Liddle**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Synthese von Uracil-4-essigsäure.* 32. Mitteilung. (Vergl. das vorst. Ref.) PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 480; C. **95**. I. 881) hat gezeigt, daß Acetondicarbonsäureester sich mit aromatischen Amidinen von der allgemeinen Formel $RC(NH_2)NH$ unter B. von Oxypyrimidinessigsäureestern kondensiert. Pseudothioharnstoffe können als von Imidothiocarbonsäureestern sich ableitende Amidine angesehen werden. 2-Äthylpseudothioharnstoff, $C_2H_5S—C(NH_2)NH$, ist Äthylthiocarbamidin oder Mercaptoformamidin. Dementsprechend kondensiert es sich in alkal. Lsg. mit Acetondicarbonsäurediäthylester sehr glatt unter B. von *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäureäthylester* (I.) Die Rk. entspricht der Gleichung:



Der Pyrimidinester wird durch Erwärmen mit wss. Alkali leicht zur entsprechenden S. verseift. Diese spaltet beim Digerieren mit kons. HCl Mercaptan ab und geht in *Uracil-4-essigsäure* (II.) über. Beim Schmelzen spaltet die Mercaptosäure CO_2 ab, und es entsteht *2-Äthylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (III.) (F. 145

Digitized by Google

bis 147°). Beim Schmelzen in einem Strome von trockenem HCl wird neben CO_2 auch C_2H_5Cl abgespalten u. *2-Thio-4-methyluracil* (IV.) gebildet. Die letzten beiden Pyrimidine sind von LIST (LIEBIGs Ann. **336**. 3) auf anderem Wege dargestellt worden.

Die B. von 2-Thiopyrimidinen aus den Mercaptopyrimidinen durch Einw. von trockenem HCl ist eine in der Pyrimidinreihe neue Rk., die nach Verss. der Vff. auch in anderen Fällen angewendet werden kann. Diese Rk. ermöglicht in Verb. mit der Einw. von verd. HNO_3 (MARCKWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3112; C. **92**. II. 911) oder von H_2O_2 (TRAUBE, LIEBIGs Ann. **331**. 71; C. **1904**. I. 1199) einen Ersatz der 2-Alkylmercaptogruppe durch H. Dies ist für synthetische Verss. von Wichtigkeit, weil es noch nicht gelungen ist, mit Formamidin selbst Pyrimidinkondensationen zu bewirken.

Experimentelles. *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_3N_2S$ (I.). Eine k. Lsg. von 12 g KOH in 20 ccm W. versetzt man mit 18,3 g C_2H_5Br-Additionsprod. des Thioharnstoffs, fügt, sobald Lsg. erfolgt ist, allmählich 20 g Acetondicarbonsäureester hinzu, erwärmt nach 1-stdg. Stehen kurze Zeit auf dem Wasserbade u. säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an. Farblose, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 131°, sll. in h. A., h. W., Essigsäure, wl. in k. A., fast unl. in k. W. — *2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin-4-essigsäure*, $C_8H_{10}O_3N_2S$, Warzen farbloser Nadeln (aus A.), F. 155° unter starkem Aufbrausen, ll. in h. A., l. in W. — *Uracil-4-essigsäure*, $C_6H_6O_4N_2 \cdot H_2O$ (II.). Flache Prismen (aus W.), die oberhalb 300° sintern und bei 340° unter Aufbrausen schm. Löslich in ca. 8 Tln. sd. u. in 30 Tln. k. W. Die wss. Lsg. rötet Lackmus u. wird durch $BaCl_2$ oder $HgCl_2$ nicht gefällt. Gibt ein amorphes, in NH_3 l. Ag-Salz. K-Salz, $K \cdot C_6H_5O_4N_2$, Warzen kleiner Krystalle, sll. in W., unl. in A. Durch Verestern der S. in üblicher Weise wurde *Uracil-4-essigsäuremethylester*, $C_7H_8O_4N_2$, erhalten. Lang ausgezogene, sechsseitige Prismen (aus W.), F. 216—218° unter geringem Aufbrausen, sll. in h. W., h. A. — *Uracil-4-essigsäureäthylester*, $C_8H_{10}O_4N_2 \cdot H_2O$, Prismen (aus A.), F. 187—189°. Dies ist der erste Pyrimidinester, der (auch bei der Krystallisation aus A.) Krystallwasser enthält. Sll. in h. A. — *5-Nitrouracil-4-essigsäure*, $C_6H_5O_6N_3$ (V.), entsteht, wenn man 1 g Uracil-4-essigsäure in 4 ccm eines

II.	III.	IV.	V.	VI.
HN—CO	HN—CO	HN—CO	HN—CO	HN—CO
OC CH·H_2O	C_2H_5SC CH	HSC CH	OC CNO_2	OC CBr_2
HN—CCH_2CO_2H	N—CCH_3	N—CCH_3	HN—CCH_2CO_2H	HN—C<OH / CH_2C_2OH

Gemisches von 2 Tln. konz. HNO_3 und 1 Tl. H_2SO_4 löst und auf dem Wasserbade erwärmt. Kleine Würfel, F. 153° unter Aufbrausen, unl. in A., wl. in h. W. — *Dibromoxyhydrouracil-4-essigsäure*, $C_6H_6O_5N_2Br_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, bildet sich beim spontanen Verdunsten einer mit viel überschüssigem Br versetzten wss. Lsg. von Uracil-4-essigsäure. Lang ausgezogene Platten, die sich oberhalb 180° dunkel färben u. bei 240° unter Aufbrausen schm. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1156—60. Juli. [Mai] New Haven, Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

Zd. H. Skraup und **F. Hummelberger**, *Über einige Gelatosen*. Die Vff. versuchten die Hydrolyse der Proteine zur *Gewinnung von Albumosen und Peptonen* mit relativ kons. SS. auszuführen und die Trennung der Prodd. durch Ammoniumsulfat in eine bequemere Form zu bringen. Sie benutzten dazu *Glutin* und fanden den Gehalt an Glutaminsäure höher als von E. FISCHER mittels der Estermethode ermittelt (0,9%), wenn man nach HORBACZEWSKI, bezw. HLASIWETZ die *Glutaminsäure* nach erfolgter Hydrolyse als HCl-Verb. abscheidet. Auf die Glutaminsäure-

Digitized by Google

ausbeute hat die Art der Hydrolyse großen Einfluß; dieselbe *Gelatinesorte* (franz. Goldmarke) ergab auf Trockensubstanz berechnet 13,9% Glutaminsäure nach HORBACZEWSKI (Hydrolyse mit verd. HCl unter Zusatz von Zinnchlorür) und 10,1% bei der Hydrolyse nach E. FISCHER. In beiden Fällen erhielten die Vff. weniger *Glykokoll*, als E. FISCHER (16,5%) u. LEVENE (16,38%) u. SKRAUP früher beobachtet hatten, nämlich 9.6—9,7%; käufliches Glutin dürfte demnach je nach den Umständen verschiedenen Glykokollgehalt zeigen.

Die partielle Hydrolyse des Glutins zur Gewinnung von Albumosen haben die Vff. mit 25%ig. H_2SO_4 vorgenommen. Diese wirkt bei Zimmertemp. sehr langsam ein, rascher bei 50° und bei einer Dauer von 7 Stdn. erfolgt der Abbau bis zu den einfachen Aminoverbb. nur untergeordnet. Beim fraktionierten Aussalzen reißen sich die Fällungen von verschiedener Fällbarkeit gegenseitig mit oder halten sich gegenseitig in Lsg., auch bei wiederholtem Lösen und Ausfällen. Das Mitreißen gilt auch für die in gesättigtem Ammoniumsulfat löslichen Anteile. Die Abnahme an diesen ist konstant, so daß die schließlich durch Ammoniumsulfat erhaltenen Fällungen praktisch frei sind von solchen „Peptonfraktionen". Diese Methode hat zwei bisher nicht berücksichtigte Fehlerquellen: bei Beseitigung des Ammoniumsulfats durch Baryt reißt $BaSO_4$ etwas organische Substanz mit und das auskrystallisierende Ammoniumsulfat hält erhebliche Mengen organische Substanz zurück (in 14 kg 115 g organ. Substanz). Die in Ammoniumsulfat löslichen Peptonfraktionen reinigten die Vff. durch Dialyse, wobei die einfachsten Spaltprodd. vollständig weggebracht wurden. Der Gehalt an Histidin u. Arginin in den Albumosen verschiedener Löslichkeit und im Peptongemenge war nahezu gleich und fast gleich wie im Glutin. Dagegen ist Lysin u. Glutaminsäure in um so geringeren, Glykokoll in um so größeren Mengen vorhanden, je leichter aussalsbar das Protein ist.

Bei den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen werden die Prodd. der Hydrolyse mit sehr geringen Verlusten erhalten. Unter Berücksichtigung eines Verlustes erhielten sie aus 1700 g trockener Gelatine 236 g Albumosen, 1100 g Rohpepton u. 115 g im Ammoniumsulfat eingeschlossene organische Substanz, ungerechnet die von $BaSO_4$ mitgerissenen Mengen rund 85%.

Wegen des in Kürze nicht wiederzugebenden experimentellen Teiles sei auf das Original verwiesen. — *Glykokoll* ist in gesättigter Ammoniumsulfatlösung relativ ll., *Tyrosin* ungefähr so wl. wie in W. (Monatshefte f. Chemie **29**. 451—70. 27/6. [2/4.] II. Chem. Univ. Lab. Wien.) BLOCH.

T. Klobb, *Untersuchungen über die Glucoside des Leinkrautes.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1907**. II. 1245; vgl. auch KLOBB u. FANDRE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 1210; C. **1907**. I. 574.) Nachzutragen ist folgendes. *α-Linarin*, $C_{56}H_{50}O_{28}$. Zur Darst. des α-Linarins zieht man die Blüten zunächst mit PAe. aus, um das Fett und die KW-stoffe zu entfernen, erschöpft sie sodann 10—12 Stdn. lang mit der 4—5fachen Menge sd. A., läßt die Fl. erkalten, erhitzt sie am anderen Tag am Rückflußkühler, bis sich das voluminöse Magma im Kolben nahezu wieder gelöst hat, filtriert die sd. Fl. rasch an der Pumpe ab, kocht das ungel. gebliebene rohe Linarin ½ Stde. lang mit 1 l 60%ig. A. (pro 500 g Blüten) am Rückflußkühler, wodurch ein Teil des anhaftenden Pectolinarins in Linarin umgewandelt, der Rest gel. wird, u. krystallisiert das so gereinigte Linarin aus 50%ig. Essigsäure um. Ausbeute 1,5—2,8% der trockenen Blüten. Löslich in k. 95%ig. A. zu 0,24%, in sd. A. zu 0,30%, in k. 50%ig. Essigsäure zu 0,36%, in sd. 50%ig. Essigsäure zu 0,57%, wird in alkoh. und essigsaurer Lsg. von Tierkohle energisch absorbiert, l. in konz. H_2SO_4 u. HCl mit goldgelber, bezw. grünlichgelber Farbe. Durch konz. h. HCl wird das Linarin rasch in Linarphenol gespalten.

α-Pectolinarin, $C_{56}H_{54}O_{27}$. Zur Darstellung des α-Pectolinarins wäscht man das

Digitized by Google

aus der beim Auskochen des Rohlinarins (l. c.) mit 60%ig. A. resultierenden Lsg. ausfallende gelatinöse Prod. mit k. W. und löst es dann aus viel sd. W. um. Amorphes, blaßgelbes Pulver von wechselndem Aussehen, l. in 95%ig. A. bei 80° zu 0,582%, bei 16° zu 0,097%, in sd. W. zu ca. 0,24%, l. in wss. Alkalien und in kons. HCl u. H_2SO_4, wird durch kons. h. u. k. HCl ausschließlich in Linarphenol verwandelt.

β-Linarin, durch Auflösen von *α*-Linarin in n.-Kalilauge und Ansäuern der Lsg. nach 24stdg. Stehen, Büschel ziemlich großer Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 257—260°, leichter l. in verd. Essigsäure, als das *α*-Linarin, wird durch 10%ig. HCl bei 100° ausschließlich in Anhydrolinarphenol gespalten. — *β-Pectolinarin*, erhalten wie das *β*-Linarin durch Auflösen von *α*-Pectolinarin in n.-Kalilauge und Ansäuern der Lsg. nach 24stdg. Stehen oder kurzem Erwärmen auf 40—50°, gelbe, sphärische, ziemlich lichtbrechende Körner, wird durch 10%ig. HCl bei 100° ausschließlich in Linarphenol gespalten.

Linarphenol, $C_{12}H_{14}O_7$, durch 5—8tägige Einw. von 50 ccm kons. HCl auf 2 g *α*-Glucosid in der Kälte oder 4—5 Minuten langes Erhitzen der M. zum Sieden, orangerote Nadeln oder Prismen aus Eg., Zus.: $C_{12}H_{14}O_7 + C_2H_4O_2 + H_2O$, F. 277 bis 279° (nicht 245°, wie l. c. angegeben ist), verlieren bei 120—130° oder beim Befeuchten mit A. ihren Eg. und gehen in ein citronengelbes Pulver über, unl. in W., Bzl. und Chlf., krystallisiert aus Ä., Aceton oder A. in citronengelben, rhombischen oder auch anders geformten Krystallen, l. in kons. HCl; beim Abdampfen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade tritt Zers. des Linarphenols u. B. eines unl. grünlichen Pulvers ein. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv grünlichschwarz, festes KOH u. Chlf. bilden einen grünlichgrauen Nd., der sich an der Luft braunrot färbt. Die LIEBERMANNsche Rk. erzeugt in der Hitze eine braune, mit der Zeit in Rotbraun übergehende Färbung. Wss. Natronlauge nimmt das Linarphenol anfangs mit goldgelber Farbe auf; die Lsg. färbt sich indessen rasch grün und scheidet allmählich einen flockigen, dunkelgrünen Nd. ab, der nach einigen Tagen wieder verschwindet. Kalilauge von gleicher Konsentration gibt nur eine schwache grüne Rk. *Triacetylderivat*, $C_{12}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$, farblose Nadeln aus A., F. 248—250°, wird durch sd. 50%ig. Essigsäure verseift.

Anhydrolinarphenol, $C_{12}H_{12}O_6$, läßt sich auch dadurch in reiner Form erhalten, daß man das Gemisch der beiden Phenole mit Natronlauge behandelt, wodurch nur das Linarphenol zers. wird. Blaßgelbe Nadeln, F. 267—268°, sublimieren oberhalb dieser Temp., unl. in W., Bzl. und Chlf., wl. in A. u. Eg., leichter in Aceton, l. in Alkalilaugen u. kons. SS., beständig gegen h. A. u. Alkalilaugen. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braunviolett, festes KOH und Chlf. rufen eine lebhaft rote Färbung hervor. Die LIEBERMANNsche Rk. führt zu einer braunen Färbung. *Triacetylderivat*, $C_{12}H_9O_6(C_2H_3O)_3$, farblose Nadeln aus A., F. 198—200°. *Dibenzoylderivat*, $C_{12}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$, weiße Nadeln aus Chlf. + A., F. 199—201°, zl. in Bzl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 858—72. 5/8. Nancy. Lab. f. pharm. Chemie d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Volcy-Boucher, *Natur der in den Gummiarten enthaltenen, löslichen, hydratisierenden Enzyme.* Vf. hat etwa 30 Gummiarten, Gummiharze, Gummigerbstoffe u. Harze auf die Ggw. von *Emulsin* untersucht und in allen Gummi enthaltenden Prodd. ein l., Amygdalin spaltendes Enzym gefunden. Die l. Gummiarten reagierten rascher als die unl. Die Schnelligkeit der Wrkg. der Gummiharze hing von ihrem Gehalt an l. Gummi ab; als besonders wirksam erwiesen sich die Gummiharze der Araucaria-Arten. Die Gummigerbstoffe wirkten nur langsam auf das Amygdalin

Digitized by Google

ein; das Tannin wirkt hier gewissermaßen als Verzögerer. Die wirklichen gummifreien Harze waren Amygdalin gegenüber indifferent. Das Kino des Pterocarpus marsupium bildete unter den gummiführenden Prodd. die einzige Ausnahme. Der Grund hierfür kann entweder in dem hohen Gerbstoffgehalt des Kino oder in einer vorausgegangenen Erhitzung des Handelsprod. und der dadurch hervorgerufenen Zerstörung des Enzyms liegen. — Das Emulsin scheint in den Gummiarten zusammen mit anderen hydratisierenden Enzymen vorzukommen; im Moringagummi findet sich Emulsin neben Myrosin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 394—98. Juli.)
DÜSTERBEHN.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über die Selbsterhitzung des Heues.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 12. 675; 15. 568; 18. 27; C. 1904. II. 1330; 1906. I. 948; 1907. I. 1340) stellten Vff. fest, daß O auf Heu oxydierend wirkt, wobei CO_2 frei wird. Bei längerer Einw. des O werden die N-freien Extraktivstoffe, namentlich die Pentosane, angegriffen; Asche, Rohfett, Rohfaser und Eiweiß nehmen zu. Die Selbsterhitzung des Heues ist also ein chemischer Prozeß, der seine Ursache in der Einw. des O der Luft findet. Das Eisen, welches sich in der Pflanze befindet, kann dabei als Katalysator auftreten. Die Rolle, welche das W. in diesem Prozesse spielt, kann die sein, daß es erstens die Pentosane und N-freien Extraktstoffe derartig beeinflußt, daß sie leicht der Oxydation anheimfallen, und zweitens, daß die Dissoziation des Fe-Salzes oder der Fe-Salze durchgeführt wird, wodurch mehr freie Eisenionen auftreten, welche die Katalyse verstärken. Jede Ursache, die eine Steigerung des Eisengehaltes in der Pflanze zur Folge hat, kann eine Art Prädisposition schaffen für die Selbsterhitzung des daraus gewonnenen Heues. Bei der Tabaksfermentation liegen möglicherweise ähnliche Rkk. vor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 398—407. 25/7. Hoorn [Holland]. Bakteriol. Abt. der landw. Vers.-Stat.)
PROSKAUER.

Rudolf Friedrich, *Über die Stoffwechselvorgänge infolge Verletzung von Pflanzen.* Die mit verschiedenen Objekten, Zwiebeln, Kartoffeln, Blättern und Früchten (Cydonia japonica, Pirus malus), vorgenommenen Verss. ergaben Abnahme der Kohlehydrate, Zunahme der Acidität, erhebliche Eiweißzunahme bei relativ kohlehydratreichen Pflanzenorganen (Allium, Solanum, Clivia), geringe oder kaum merkliche Zunahme des Eiweißes bei relativ kohlehydratarmen Organen (Cydonia, Quercus, Clivia), entsprechende Abnahme der Amide, bezw. Aminosäuren, Verbrauch der kleinsten Stärkekörner und Zuckerbildung bei der Kartoffel. Die geschilderten chemischen Prozesse erscheinen als eine Funktion der spezifischen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Pflanzen auf traumatische Reize. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 330—48. 7/6. Halle.)
PROSKAUER.

Domenico Carbone und **Renato Marincola-Cattaneo**, *Über den Einfluß des Sauerstoffs bei der Zersetzung der Pflanzen. (Beitrag zu dem Studium der Humusbildung.)* Vff. zeigen an Verss., daß bei der Zers. der Pflanzen hauptsächlich Eumyceten beteiligt sind, welche besonders bei Ggw. von O, aber auch bei Abwesenheit desselben die abgestorbenen Pflanzenteile zersetzen, und zwar greifen sie nicht nur die intracellularen, pektischen Substanzen an, sondern auch die Cellulose der Zellwände, in manchen Fällen verändern sie selbst die Stärke. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 265—88. Juni. 289—301. Juli. Portici. Bakter. Inst. d. K. Landwirtsch. Hochschule.)
HEIDUSCHKA.

R. Magnanimi, *Histologische und physikalisch-chemische Veränderungen des Blutes, hervorgerufen durch Injektionen von heterogenem Blute.* Durch Injektionen von heterogenem Blute nehmen bei Hunden die Leukocyten zuerst ab, dann zu

Digitized by Google

und übersteigen die ursprüngliche Zahl, die D. des Blutes nimmt ab. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 302—12. Juli. Sassari. Ist. d. Mediz. Legale d. R. Univ.) HEIDUSCHKA.

R. Lépine und **Boulud**, *Über den Gesamtzucker des Blutes.* Die Best. des von den Vff. in früheren Mitteilungen *virtueller Blutzucker* genannten Bestandteiles des gesamten Blutzuckers geschieht nach Auswaschen des gewöhnlichen, primär vorhandenen Blutzuckers aus dem über entwässertem Na_2SO_4 aufgefangenen Blut am besten durch Hydrolyse mit der 25-fachen Menge 0,5%iger Fluorwasserstoffsäure. Die Best. des Zuckers im Hydrolysat erfolgt nach üblicher Methode. Die so erhaltenen Werte sind größer als die mit den früher angewandten Methoden erhaltenen und erreichen im allgemeinen die Werte des gewöhnlichen Blutzuckers. Nach Einführung einer größeren Menge von Zucker wird der virtuelle Blutzucker vermehrt. Einige Zeit nach einer Glucoseinfusion nimmt der gewöhnliche Zucker ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 226—28. [27/7.*].) GUGGENHEIM.

J. Larguier des Bancels, *Über den Einfluß der Alkalisalze der Ferrocyanide und der Ferricyanide auf die Koagulation des Blutes.* Vf. glaubt, daß der koagulationshemmende Einfluß der Citrate auf Blut und Fibrinogenlsgg. auf der Wrkg. der mehrwertigen negativen Ionen beruht. Er prüft, ob auch andere mehrwertige Ionen eine analoge Hemmung ausüben, und findet, daß Kaliumferrocyanid in ca. $^1/_{60}$ molarer Lsg. und Kaliumferricyanid in ca. $^1/_{70}$ molarer Lsg. Blut- oder Fibrinlsgg. völlig unkoagulierbar machen. Die hemmende Wrkg. der Ferrocyanate ist im allgemeinen stärker als die der Citrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 266—68. [27/7.*].) GUGGENHEIM.

G. Variot und **P. Lassablière**, *Über die Ungleichheit der Milchdrüsen bei der Frau. Physiologische Folgen.* Vff. konstatieren, daß die Ungleichheit der Milchdrüsen sehr häufig (in 550 untersuchten Fällen 419 mal) stattfindet. Mit dieser Ungleichheit der Drüsenbildung vereinigt sich eine Ungleichheit der Absonderung der Milchmenge in den beiden verschieden großen Brüsten, derart, daß in der größeren bis 8 mal mehr abgesondert werden kann als in der kleineren. Auch die Zus. der abgesonderten Milch variiert. Sie ist in der größeren Brust normal, in der kleineren ist der Fettgehalt mehr oder weniger vermehrt, ebenso der Gehalt an Casein, während der Lactosegehalt vermindert ist. Diese Befunde sind bei Milchanalysen zu berücksichtigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 270—72. [27/7.*].) GUGGENHEIM.

P. W. Latham, *Über die Bildung von Milchsäure und Kohlensäure bei der Muskelkontraktion und bei der Totenstarre.* Bei der Einw. von HCN auf Brenztraubensäure u. darauffolgender Hydrolyse entsteht *Methyltartronsäure*, $CH_3C(OH)\cdot(COOH)_2$. Letztere spaltet sich in Milchsäure und CO_2. Vf. vermutet, daß das *Methyltartronsäurenitril*, $CH_3\cdot C(OH)(CN)_2$, das bei der Hydrolyse in Milchsäure, CO_2 und $2NH_3$ zerfällt, einen Bestandteil des Eiweißmoleküls darstellt, und daß während der Muskelkontraktion das NH_3 sich mit anderen Verbb. kombiniert, während die Milchsäure und CO_2 in Freiheit gesetzt werden. Vf. stützt seine Hypothese unter Hinweis auf die B. der organischen Substanz in den ersten Stadien bei der Pflanze. Aus Essigsäureanhydrid und HCN bildet sich das Methyltartronsäurenitril im Sinne des nachstehenden Schemas:

$$(CH_3CO)_2O \longrightarrow 2\,CH_3CO\cdot CN \longrightarrow 2\,CH_3C(OH)(CN)_2.$$

Beim Zusammenbringen mit NH_3 bildet letzterer Körper *Amino-iso-bernsteinsäurenitril*, $CH_3\cdot C(NH_2)(CN)_2$, welches bei der Hydrolyse entweder in $CH_3(NH_2\cdot COOH)_2$ (*Isoasparaginsäure*) + $2NH_3$ oder in $CH_3CH(NH_2)COOH$ (*α-Alanin*) und

Digitized by Google

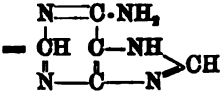
Harnstoff zerfällt, welcher dann weiter in $CO_2 + 2NH_3$ gespalten wird. Bezugnehmend auf die Verss. von SCHÜTZENBERGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 80. 232) der bei seinen ersten Unterss. über die Zers. von Eiweiß neben anderen Prodd. auch eine isomere Asparaginsäure gefunden hatte, die sich durch größere Wasserlöslichkeit auszeichnete, führt Vf. aus, daß diese *Isoasparaginsäure*, $CH_3 \cdot C(NH_2) \cdot (COOH)_2$, sich vom Methyltartronsäurenitril ableitet. Eine andere, ebenfalls von SCHÜTZENBERGER aufgefundene Diaminocitronensäure hält Vf. unter Zugrundelegung der Formel $C_6H_{12}N_2O_6$ als eine Verb. von Glykokoll mit Isoasparaginsäure. Beide Substanzen hält Vf. für Bestandteile des lebenden Eiweißmoleküls. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 536. 9/3.] GONVILLE and CAIUS College.) BRAHM.

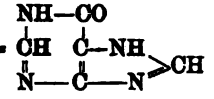
P. W. Latham, *Über die vollständige hydrolytische Zersetzung des Eialbumins bei 180° und die Konstitution und Synthese von totem und lebendem Albumin.* Unter Berücksichtigung der B. von Milchsäure und CO_2 aus Methyltartronsäure (s. vorst. Ref.) läßt sich vermuten, daß andere Eiweißderivate aus Brenztraubensäure und deren Homologen oder deren Nitrilen entstehen. Tatsächlich spielen die Ketonsäuren eine wichtige Rolle bei der Synthese verschiedener Eiweißderivate. Die *Iminoketonsäuren* sind die von SCHÜTZENBERGER mit *Leucëin* bezeichneten Verbb. und unterscheiden sich von den Aminosäuren durch einen Mindergehalt von 2 H-Atomen. Die Verbb. dieser Iminoketonsäuren mit den zugehörigen Aminofettsäuren stellen SCHÜTZENBERGERS Glucoproteine, $C_nH_{5n}N_2O_4$, dar. In einer ausführlichen Tabelle legt Vf. diese Beziehungen, ferner die Umlagerungen in die von SCHÜTZENBERGER als „*residue fixe*" $C_{221}H_{455}N_{40}O_{105}$ Verb. dar. Vf. vermutet, daß im toten Eiweiß die Ausgangsmaterialien der Aminosäuren deren Anhydride sind, indem immer drei Anhydride sich im Sinne des nachstehenden Schemas zusammenlagern:

$$3R \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix} = \begin{matrix} R \cdot CH—NH—CO—R \cdot CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO—NH—R \cdot CH—CO \end{matrix} \rangle NH.$$

Verbindungen, die bei aufgespaltenem Ring als Polypeptide bekannt sind. In der Anlehnung an die PFLÜGERsche Ansicht, daß Ammoniumcyanat das Merkmal des lebenden Eiweißes, Harnstoff dagegen das Merkmal des toten Eiweißes ist, folgert Vf., daß, wenn das System $R \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix}$ in Verbindung mit dem oben angeführten dreifachen Molekül im lebenden Gewebe zusammentritt, es in Cyanalkohol, $R \cdot CH\langle \begin{matrix} OH \\ | \\ CN \end{matrix}$, umgelagert wird. In zwei ausführlichen Tabellen führt Vf. dann aus, wie die Synthese des toten Albumins hauptsächlich aus der Verb. von Polypeptiden mit Iminoketonsäuren resultiert, während die Synthese des lebenden Albumins hauptsächlich aus dem Zusammentritt von Cyanalkoholen mit Iminoketonsäuren sich erklärt. Weiterhin vertritt Vf. die Ansicht, daß die Erscheinung der Blutkoagulation von den nachstehenden Umwandlungen begleitet ist:

I. $R \cdot CH\langle \begin{matrix} OH \\ | \\ CN \end{matrix}$ in $R \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ CO \end{matrix}$

II. $CH(NH_2)(CN)_2$ (Aminomalonitril) $+ 2HCN$ $=$  (Adenin)

III. $CH(OH)(CN)_2$ (Tartronitril) $+ 2HCN$ $=$  (Hypoxanthin)

IV. Umlagerung der Orthoform. $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ in die Paraform.

V. Umlagerung von $3HCNS$ in $HCN + (HCN)_2S_2$.

Digitized by Google

Die Tabellen sind im Original einzusehen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 14. 537—39. [9/3.] Gonville and Caius College.) Brahm.

Eduardo Filippi und **Leonardo Rodolico**, *Die Veränderungen im Kreislaufe des Stickstoffs, welche durch elektrisch erzeugtes kolloidales Silber hervorgerufen werden.* Die Vff. stellten Verss. mit rotbraunem, kolloidalem Ag an, das auf elektrischem Wege hergestellt worden war und sehr hohe katalytische Wrkg. besaß. 5 ccm einer 0,25—0,35‰ig. Lsg. wurden 8 Tage lang Kaninchen teils subcutan, teils intravenös eingespritzt. Dabei stellte sich heraus, daß während dieser Behandlung die N-Aufnahme zurückging. In den Ausscheidungen nahm der N-Gehalt dagegen zu, diese Zunahme rührte zum größten Teile von Harnstoff her. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 313—28. Juli. Florenz. Pharmakol. Inst. d. K. Hochsch.) Heiduschka.

H. Kionka, *Die pharmakologischen Wirkungen der Methylmorphimethine.* Vf. hat mit **Kögel** die Wrkgg. von α-, β-, γ-, δ- u. ε-Methylmorphimethin untersucht; das bisher nur als ölige Substanz erhaltene ζ-Isomere mußte aus äußeren Gründen von der Unters. ausgeschlossen bleiben. Die Verss. wurden mit den Chlorhydraten ausgeführt und an Kaltblütern (Fröschen) und Warmblütern (Kaninchen, Hunden) angestellt. Dabei ergab sich folgendes: 1. Sowohl die Stärke wie die Art der Wrkg. sind bei diesen Methinbasen im allgemeinen unabhängig von der Isomerie. — 2. Sie haben sämtlich beim Warmblüter eine Wrkg. auf Atmung und Herztätigkeit, ohne bei diesen Tieren irgendwelche narkotische Wrkgg. oder eine andere zentrale Nervenwrkg. zu zeigen. Beim Frosch dagegen bewirkten sie außerdem Narkose, einige Reflexüberregbarkeit, manche sogar Krämpfe. — 3. Die Atmung wird stets zuerst angegriffen, die Herztätigkeit erst später. — Besonders bemerkenswert ist die Wrkg. auf die Atmung, ohne daß noch andere Nervenwrkgg. auftreten, wie bei anderen Morphinabkömmlingen. Auch die Atmungswrkg. selbst unterscheidet sich von der bisher nach Morphinderivaten beobachteten Art der Atmungsschädigung. Während diese nämlich den einzelnen Atemzug vertiefen, indem die Frequenz der Atmung sehr stark vermindert wird, u. die Atemgröße weniger stark abnimmt, ist die Ursache der Vertiefung des einzelnen Atemzuges nach den Methylmorphimethinen eine Zunahme der Atemgröße; dagegen wird die Frequenz der Atmung von diesen Methinbasen nur wenig beeinflußt. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1744—45. 14/8. [6/7.] Vorgetragen zu Jena in der Fachgruppe für mediz.-pharmaz. Chemie am 12/6.) Busch.

Carlo Gioffredi, *Einfluß der Müdigkeit auf die Giftigkeit des Curare.* Auf Grund der Ergebnisse von Tierverss. gelangte der Vf. zu der Ansicht, daß sich bei der Muskelermüdung toxische Stoffe bilden, welche in derselben Weise wirken wie Curare, indem sie die peripherischen Endigungen der motorischen Nerven lähmen. Auf diese Weise läßt sich die schnellere Wrkg. des Curare auf ermüdete Lebewesen als auf normale erklären. (Arch. d. Farmacol. sperim. 7. 241—52. Juni. Neapel. Pharmakol. Inst. d. K. Tierärztl. Hochschule.) Heiduschka.

Luciano Pigorini, *Über das Verhalten von Phenylglucosazon im Organismus.* Während bekanntlich *Phenylhydrazin* — wie Vf. auch durch eigene Versuche an Fröschen bestätigte — verhältnismäßig giftig ist (vgl. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen 1906. 2. 783), ist das *Phenylglucosazon*, $CH_2OH(CHOH)_3C(:NNHC_6H_5)$-$CH(:NNHC_6H_5)$, für den Organismus indifferent. Denn Verss. mit verschiedenen Tieren (Fröschen, Kücken, Hunden und Meerschweinchen), denen das Osazon auf den verschiedensten Wegen zugeführt war, ergaben, daß das Phenylglucosazon vom tierischen Organismus nicht gespalten wird, bezw. daß bei seiner etwaigen teilweisen

Digitized by Google

Spaltung kein freies Hydrazin entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 132—36. 2/8. Rom. Chem. physiol. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Giemsa, *Aufspeicherung und Retention des Chinins im menschlichen Organismus.* SCHAUMANN konnte nachweisen, daß in verschiedenen Organen von Hunden, denen Chinin eingegeben worden war, deutliche Spuren des Alkaloids noch dann nachweisbar waren, wenn der Harn bereits völlig chininfrei war. Nach den Unterss. des Vfs. trifft dieser Befund auch für den Menschen zu. Die in der Mehrzahl der Organe (Leber, Nieren, Milz, Nebennieren, Pankreas, Gehirn) aufgefundenen Chininmengen (Fluorescenzprobe, Prüfung mit Kaliumquecksilberjodid, Thalleiochinrk.) waren so gering, daß sie sich quantitativ nicht bestimmen ließen. Nach der Empfindlichkeitsgrenze der Thalleiochinrk. ließ sich der Chiningehalt in der Niere (450 g) auf ca. 6 mg Alkaloidsalz schätzen. Das untersuchte Blut war chininfrei. Dadurch wird die bisherige Annahme, daß eingenommenes Chinin in größeren Mengen im Blute zirkuliert, nicht bestätigt. — Es ist wahrscheinlich, daß die das Schwarzwasserfieber kennzeichnende Hämolyse in der Niere zustande kommt.

Über einen während der Schwarzwasserfieberperiode im Blut(-serum) befindlichen, grünlichgelben Farbstoff, der an Bilirubin erinnert, von diesem aber ebenso wie von anderen bisher bekannten Gallenfarbstoffen chemisch verschieden ist, wird Vf. noch berichten. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. 12. Beiheft 5. 78—81. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellsch.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Plehn, *Trockene Milch.* Vf. verweist auf den Nährwert und die vielfache Verwendungsfähigkeit von Trockenmilch (vgl. KRULL, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 2. 165; C. 1906. I. 1708). (Milch-Ztg. 37. 397. 22/8.) RÜHLE.

Lucius L. Van Slyke, *Über die Bedingungen, welche die Eigenschaften des Fetts und der Proteine der Kuhmilch beeinflussen.* Als Material dienten 300 Analysen der Mischmilch, wie sie in den Käsereien des Staates New-York benutzt wird, 650 Analysen der Milch von 50 bestimmten Herden, die während eines Zeitraumes von 6 Monaten ausgeführt wurden, und mehrere Tausend Analysen der Milch einzelner Kühe. Diese Kühe gehörten sieben verschiedenen Rassen an, und bei jedem Individuum erstrecken sich die Unterss. auf mehrere Lactationsperioden, zusammen auf ca. 100 Lactationsperioden. An Hand der Ergebnisse dieser Analysen bespricht Vf. den Umfang der Schwankungen im Gehalt an Fett u. Proteinen (der Gehalt der Milch an Casein ist vor 1892 in Amerika nicht bestimmt worden, der Ausdruck „Casein" wurde vielmehr als Synonym für Milchproteine angewendet), die Bedingungen, welche die Schwankungen dieser Bestandteile veranlassen, und die Schwankungen des Verhältnisses des Fettes zu den Proteinen, und erörtert die praktischen Nutzanwendungen, die aus den ermittelten Tatsachen zu ziehen sind.

Schwankungen im Prozentgehalt an Fett und Proteinen. Bei den Einzelmelkungen bestimmter Kühe schwankte der Fettgehalt von 2,25—9,00%, der Gesamtproteingehalt von 2,19—8,56%; der Caseingehalt von 1,59—4,49% und der Albumingehalt von 0,31—5,32%. Die höchsten Zahlen wurden bei lange Zeit milchenden Kühen gefunden. Bei der Mischmilch bestimmter Herden, wie sie in den Käsereien des Staates New-York benutzt wird, schwankte der Fettgehalt von 2,90—5,50%, der Gesamtproteingehalt von 2,31—3,71%, der Caseingehalt von 1,79 bis 3,02%, und der Albumingehalt von 0,41—0,97%. Bei der Mischmilch von

Digitized by Google

einer großen Anzahl verschiedener Herden schwankte Fett von 2,53—3,76%, Casein von 1,93—3,00% und Albumin von 0,47—0,88%.

Betreffs des Einflusses, den Individualität, Rasse, Lactationsstadium, Ernährung, Jahreszeit, und Zeit und Art des Melkens auf die Schwankungen im Gehalt an Fett u. Proteinen ausüben, müssen Einzelheiten aus dem Original ersehen werden.

Schwankungen im Verhältnis Fett : Gesamtproteinen und Fett: Casein. Bei 2 Rassen (Guernsey und Jersey) ist das Verhältnis Fett : Proteinen relativ hoch, bei den anderen (American Holderness, Ayrshire, Devon, Holsteiner, Shorthorn) niedriger. Auch bei verschiedenen Individuen derselben Herde kann dieses Verhältnis beträchtlich schwanken. Das Verhältnis Fett : Proteinen ist während der Lactationsperiode bis ungefähr zum neunten Monat ziemlich konstant, dann steigt der Gesamtproteingehalt im Verhältnis zum Fett sehr stark an. Das Verhältnis Fett : Casein ist während der ganzen Lactationsperiode sehr konstant, das Ansteigen des Caseingehalts im Verhältnis zum Fett im neunten Monat ist nur gering. Schwankungen der Zus. der Milch, die durch die Art des Melkens veranlaßt werden, kommen mehr oder weniger stark im Fettgehalt, dagegen nur sehr wenig im Proteingehalt zum Ausdruck.

Schwankungen des Verhältnisses Casein : Albumin. Albumin schwankt im Verhältnis zum Casein sehr stark. Das Verhältnis schwankt bei verschiedenen Herden, bei verschiedenen Individuen derselben Herde, und mit der Zeit u. Art des Melkens. Während der ersten 8—9 Monate der Lactationsperiode ist das Verhältnis ziemlich konstant, dann steigt der Albumingehalt relativ stärker, als der Caseingehalt.

Methoden zur Berechnung von Casein und Gesamtproteinen in normaler Milch. Bei Mischmilch, die 3,00—4,50% Fett enthält, erhält man meist sehr befriedigende Resultate, wenn man den Caseingehalt nach der Formel: $(F - 3) \times 0{,}4 + 2{,}1$ (F = Fettgehalt in %) berechnet. Der Gesamtproteingehalt kann roh durch folgende Modifikation dieser Formel bestimmt werden: $(F - 3) \times 0{,}4 + 2{,}8$ = Gesamtproteingehalt.

Bei Milch von durchschnittlicher Zus. (3,6—3,8% Fett) kann die Ausbeute an frischem Käse aus 100 Pfund Milch durch Multiplikation von F mit 2,7 berechnet werden. Bei Milch mit weniger als 3,6% oder mehr als 3,8% Fett findet man, wenn sowohl Fett-, wie Caseingehalt bekannt sind, die Ausbeute genauer in folgender Weise: (Casein $\times$ 2,5) + (Fett $\times$ 1,1) = Pfund frischer Käse aus 100 Pfund Milch.

Käse aus Milch, die im Vergleich zum Casein relativ viel Fett enthält, ist von besserer Qualität, als Käse aus Milch von relativ geringem Fettgehalt. Käsesorten aus abgerahmter Milch, aus Vollmilch und aus Sahne verdanken ihre verschiedene Qualität den Verschiedenheiten des Verhältnisses Casein : Fett in der Milch.

Bei Mischmilch, wie sie im Staate New-York gebräuchlich ist, liegt der Verdacht vor, daß sie abgerahmt ist, wenn der Fettgehalt geringer ist, als der Proteingehalt. Cheddarkäse, der auf 1,2 Teile Fett mehr als 1 Teil Proteine enthält, ist aus abgerahmter Milch hergestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1166—86. Geneva. New-York. Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

W. D. Richardson und **F. O. Farey**, *Schmalz von „öligen" Schweinen.* RICHARDSON hat schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 372; C. **1904**. I. 1535) auf physikalische u. chemische Verschiedenheiten hingewiesen, die das Schmalz von Tieren aufweist, die von den Exporteuren als „ölige" Schweine bezeichnet werden. Die charakteristischen Eigenschaften dieses Schmalzes sind so verschieden von denen des gewöhnlichen Schweineschmalzes, daß man es ohne Kenntnis des Ursprunges nicht identifizieren kann. Es gleicht mehr dem Schmalzöl als dem

Digitized by Google

Schweineschmalz und ist in vieler Beziehung dem Fett der Wildschweine ähnlich. Vff. haben verschiedene Stücke des Fettes solcher Schweine untersucht, die einem vor einiger Zeit aus Arkansas in Chicago eingetroffenen Transport entstammten. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Art des Fettes	Titer	F., offene Kapillare untere Grenze	F., geschlossene Kapillare obere Grenze (vollkommene Klärung)	Brechungsindex: Fettsäuren 60°	Fett 60°	Fett 40°
Rückenfett . . .	21,2	—1,5°	12,0°	1,4452	1,4541	1,4620
Flohmenschmalz .	21,6	—1,6°	17,0°	1,4452	1,4540	1,4620
Flohmenschmalz .	23,8	—0,8°	22,0°	1,4453	1,4542	1,4621
Flohmenschmalz .	23,4	+0,9°	21,0°	1,4448	1,4542	1,4621
Schinkenfett . . .	21,8	0,0°	18,0°	1,4450	1,4540	1,4620
Schinkenfett . . .	19,3	—2,4°	13,0°	1,4455	1,4560	1,4620

Art des Fettes	Freie Säure (als Ölsäure) %	Köttstorfer-zahl	Jodzahl (HANUS)	Jodzahl der d. Fettsäuren (HANUS)	Fl. Fettsäuren % des Fettes	Fl. Fettsäuren % der Säuren	In PAe. bei 8° unl. Bromide %
Rückenfett	0,16	189,0	93,9	104,5	84,4	89,4	—
Flohmenschmalz . .	0,16	191,0	95,2	106,8	84,2	89,2	—
Flohmenschmalz . .	0,26	192,5	92,6	110,0	81,5	86,3	—
Flohmenschmalz . .	0,14	190,5	93,8	106,9	82,9	87,8	—
Schinkenfett	0,20	189,0	92,8	108,3	82,2	87,1	1,51
Schinkenfett	0,16	190,5	95,1	109,7	81,1	85,9	—

Die Zahlen zeigen, welch bedeutende Abweichungen die Zus. eines tierischen Fettes bei verschiedenen, nicht unbedingt anormalen Lebensbedingungen des Tieres aufweisen kann. Die Art der Nahrung und die Lebensgewohnheiten scheinen die hauptsächlichsten, die Zus. des Fettes bestimmenden Faktoren zu sein. Soweit sich feststellen ließ, stammten die betreffenden Tiere von keiner besonderen Rasse.

Aus den Fettsäuren wurden bei Zusatz von Br in Lg.-Lsg. immer Ndd. erhalten, doch gelang es meist nicht, aus diesen reine Bromide zu isolieren. Die untersuchten Proben gaben die HALPHENsche Rk. nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1191—92. Juli. Chicago. Lab. of Swift Company.) ALEXANDER.

Antonin Rolet, *Der Roquefortkäse.* Angaben über die Herstellungsart echten Roquefortkäses. (La Laiterie **17**. 161; Milch-Ztg. **37**. 400. 22/8. Übersetzt von J. KAUFMANN.) RÜHLE.

Richard Kißling, *Chemie des Tabaks.* Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem.-Ztg. **32**. 717—18. 29/6.) BLOCH.

Medizinische Chemie.

Charles G. L. Wolf und **Philip A. Shaffer**, *Eiweißstoffwechsel bei Cystinurie.* Vff. geben eine sehr eingehende Beschreibung zweier Cystinuriefälle unter Beobachtung der die Cystinurie beeinflussenden Bedingungen. Im Harn wurden be-

Digitized by Google

stimmt: Gesamt-N nach KJELDAHL, Harnstoff nach FOLIN, NH_3 nach FOLIN, BOUSSINGAULT, SHAFFER, restlicher N durch Differenz, ferner Gesamtschwefel, anorganischer Schwefel, Ätherschwefelsäure u. Neutralschwefel. Als Anomalie konnten Vff. feststellen niedrigen NH_3-Gehalt, hohen Gehalt an Rest-N und hohen Neutralschwefelgehalt. Letzterer wird bedingt durch das Cystin. Die durch die Nahrung beeinflußten Schwankungen im Neutralschwefelgehalt scheinen nur durch das Cystin bedingt zu sein. Über den Ursprung des letzteren im Harn folgern Vff. aus ihren Verss., daß bei starker Eiweißernährung derselbe größtenteils exogenen Ursprungs ist. Nur ein Teil leitet sich nicht direkt vom Nahrungseiweiß ab. Die Form, in der der Cystinschwefel absorbiert wird während des Eiweißabbaues, ist noch unaufgeklärt u. muß durch exakte Bestst. im Harn aufgeklärt werden. Daß der Cystinschwefel des Eiweißmolekülls nicht in Gestalt von Cystin absorbiert werden kann, konnten Vff. durch ihre Verss. bestätigen. Die Cystingruppe wird nicht als solche absorbiert, sondern passiert die Darmwandungen zusammen mit anderen Aminosäuren als Polypeptide oder Thioalbumosen. Eine Aufspaltung dieser Körper findet wahrscheinlich in der Leber statt. Nach subcutaner Injektion von Cystin und Cystein konnten Vff. an ihren Patienten feststellen, daß ein Teil des Cystins im Organismus in der Leber oxydiert wird. Ob ein Teil der Oxydation in den Muskeln oder in anderen Organen stattfindet, ist noch nicht aufgeklärt. Die Unterss. über das Schicksal der schwefelfreien Aminosäuren ergaben dieselben Resultate, wie sie von ALSBERG und FOLIN erhalten wurden. Der Stickstoff von Glykokoll, Asparagin und Tyrosin wird fast vollständig zu Harnstoff abgebaut. Auch der Einfluß von Kreatinin und Kreatin und Natriumcholat auf die Cystinurie wird behandelt, und die Resultate decken sich mit den bisherigen Beobachtungen. Einen Einfluß der Cystinurie auf die Zus. der Galle konnten Vff. nicht feststellen. Das Verhältnis N : S in der Galle variierte im Vergleich mit normalen Verhältnissen innerhalb der Fehlergrenzen. Nur nach Cystingaben per os schien der Gehalt des aus der Galle ausgeschiedenen S zu steigen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Journ. of Biol. Chem. **4**. 439—72. Juni. [18/3.] New-York City. CORNELL Univ. Medic. College. Departm. of Chem. and of Exp. Pathology.) BRAHM.

H. Schaumann, *Beriberi und Nucleinphosphorsäure in der Nahrung.* Vf. hatte seine Unterss. gelegentlich einer zum Ausbruch gekommenen Segelschiffsberiberi an den für die Mannschaft bestimmten Nahrungsmitteln angestellt. Die Ggw. eines Giftes oder anderer schädlicher, durch Mikroben hervorgerufener Stoffwechselprodd., wie Aceton, Acetylessigsäure, Oxalsäure und β-Oxybuttersäure in den Zerealien, oder die Vernichtung der in denselben vorhandenen Enzyme sind an der Erkrankung nicht schuld. Auch gelang es nicht, aus dem Harne der Kranken etwaige Toxine auszuscheiden; der Harn wirkte ebenfalls nicht toxisch, Oxalsäure fand sich nur in Spuren darin. Dagegen war die in den 24-stündigen Harnen enthaltene P_2O_5 im Vergleich zu normalen Harnen stark vermindert, in 2 Fällen um 77 und 78%, sonst um $^1/_3$ der Norm. Bei einem an der hydropischen Form der Beriberi leidenden Patienten fand sich im Gegensatz hierzu eine sehr starke Steigerung der P_2O_5-Ausscheidung von 1,12 g auf 4,31 g pro Tag, was wohl auf die Ernährung mit den in Ostasien kultivierten Katjang-idjoe-Bohnen (Phaseolus radiatus) zurückzuführen ist. Ein Tierversuch mit dieser Bohne veranlaßte die Frage, ob die mit der Nahrung aufgenommene Menge P_2O_5 oder die Art ihrer Bindung nicht etwa bei der Ätiologie dieser Krankheit eine Rolle spiele. Diese Annahme wurde durch die Unterss. bestätigt. Danach erscheint es als ziemlich sicher festgestellt, daß Beriberi und vielleicht auch Skorbut, Stoffwechselkrankheiten sind, welche durch mangelhafte Zufuhr von organisch gebundenen Phosphorsäuren, wahrscheinlich Nucleinsäuren, hervorgerufen werden. Wärme, Feuchtigkeit, Zubereitung bei der

Digitized by Google

Konservierung und andere Umstände mehr spalten die in den Nahrungsmitteln enthaltenen organischen P_2O_5-Verbb. u. bedingen Veränderungen der Bindung u. Verluste an P_2O_5. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **12**. Beiheft 5. 37—57. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellsch.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Gößling, *Die pharmaceutische Chemie im Jahre 1907.* Zusammenfassender Bericht. (Apoth.-Ztg. **23**. 597—99. 19/8. 605—7. 22/8. 623—24. 26/8.) BUSCH.

Deér, *Kleine Apparate für das pharmaceutische Laboratorium. Ein kleiner Perkolator.* Zur Bereitung von Fluidextrakten und Tinkturen in kleinen Mengen empfiehlt Vf. einen kleinen Perkolator, der leicht zusammengestellt werden kann. Er besteht aus einem ca. 100—150 ccm Glasrohr *A*, dessen nach unten sich verjüngendes Ende mit einem Baumwollpfropfen verschlossen wird. Man beschickt das Rohr mit dem passend pulverisierten Rohstoff und verschließt es oben mit einem durchbohrten Kork, der einen mit Fl. gefüllten Kolben *B* trägt. Die Fl. fließt aus dem Kolben *B* automatisch in das Rohr *A* u. dringt in einigen Sekunden durch das Pulver bis zum Baumwollpfropfen vor. In diesem Augenblick verschließt man das von *A* zu einer Sammelflasche *C* führende Kautschukrohr mit einem Quetschhahn. Wenn die vorgeschriebene Zeit verstrichen ist, öffnet man den Hahn und stellt die Sammelflasche *C* so hoch, bis die ausfließende Fl. die gewünschte Tropfenzahl, etwa 3—4 in der Minute, erreicht hat. Weiter hat man mit dem eingestellten Perkolator, der im Original abgebildet ist, nichts zu tun, außer daß man die nötigen Wägungen vornimmt.

Filtriervorrichtung für ätherische Alkaloidlösungen. Um bei der Best. von Alkaloiden den durch Verdunsten verursachten Verlust beim Filtrieren der äth. Lsgg. zu vermeiden, empfiehlt Vf. folgende Vorrichtung: In einem Erlenmeyerkolben *A* wird ausgeschüttelt, u. nachdem sich die äth. Lsg. von der wss. Schicht getrennt hat, der Korkstopfen mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen ausgetauscht, in dessen Öffnungen ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr und ein mit Kautschukschlauch versehenes gebogenes Glasrohr steckt. Der längere Schenkel des ersteren wird so weit in den Kolben *A* eingeschoben, daß sein Ende nur einige mm hoch über die Oberfläche der wss. Fl. kommt, der kürzere Schenkel durch die Öffnung einer runden, einen Trichter bedeckenden Glasplatte *C* bis zur Mitte in den Trichter gesteckt, in welchem sich ein kleines Faltenfilter und etwas Baumwolle befindet; die Ränder der Glasplatte *C* u. des Trichters sind aneinander geschliffen. Der Trichter schließt einen Kolben *B* aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen, der zur Aufnahme der filtrierten Lsg. dient. Bringt man in den Kolben *A* durch gelindes Einblasen einen Überschuß hervor, so fließt die äth. Lsg. in den Trichter u. filtriert in den Kolben *B* über. Hat man das gewünschte Quantum in den Kolben überbracht, so schließt man den Kolben *B*, bestimmt das Gewicht der Fl., verdampft, löst den Rückstand in wenig Äther, verdampft wieder, löst dann in $^1/_{10}$-n. S. und titriert mit $^1/_{10}$-n. Lauge und Jodeosin als Indicator zurück, die Chinaalkaloide, in starkem Weingeist gel., direkt mit $^1/_{10}$-n. S. u. Hämoid nach MESSNER als Indicator. (Apoth.-Ztg. **23**. 479—80. 1/7. Budapest.) BUSCH.

Th. Lohnstein, *Über Tropfendosierung und ihre physikalischen Grundlagen.* Läßt man Tropfen verschiedener Fll. aus vertikal gestellten, kreisförmigen Glasröhren verschiedenen Durchmessers mit senkrecht zur Achse scharf abgeschliffenen Rändern abfallen, so hängt die Größe der Tropfen von der Kohäsion und der D.

Digitized by Google

der Fl., von dem äußeren Durchmesser der Ausflußmündung, der Schnelligkeit der Tropfenfolge und der Temp. ab. Bisher hat die Mehrzahl der Autoren geglaubt, die Abhängigkeit der Tropfengröße von dem Durchmesser der Tropfmündung durch einfache Formeln wiedergeben zu können. Vf. tritt diesen Irrtümern entgegen und wirft folgende Fragen auf, deren Beantwortung er für eine wirklich befriedigende Lösung des Problems für unbedingt erforderlich erachtet: 1. Wodurch ist das Abfallen eines Tropfens überhaupt bedingt? 2. Nach welchem Prinzip regelt sich beim Eintritt dieser Bedingungen die Teilung des hängenden („vollständigen") Tropfens in abfallenden Tropfen und Tropfenrest? Folgende Antwort gibt Vf. darauf: Eine an einer kreisförmigen Öffnung hängende Flüssigkeitsmasse kann eine Gleichgewichtsform nur bis zu einem vom Röhrenradius abhängigen Maximalvolumen annehmen; ist dieses erreicht, so muß ein Tropfen abfallen. Dieses Maximalvolumen ist mit dem Volumen des hängenden Tropfens im Moment vor dessen Zerreißen identisch. Für die Teilung des Tropfens kann man folgenden Grundsatz aufstellen: Von dem hängenden Tropfen trennt sich nach Erreichung des Maximalstadiums ein solcher Teil ab, daß der Tropfenrest nach wieder erfolgtem Eintritt des Gleichgewichtes unter demselben Winkel an den Rand der Tropföffnung herantritt, wie vorher der hängende Tropfen unmittelbar vor dem Zerreißen. Auf Grund umfangreicher Rechnungen kommt der Vf. zu einer für die Praxis brauchbaren Formel, des weiteren führt er eine Tropfentabelle der wichtigsten pharmaceutischen Fll. an, die für eine Abtropffläche von 3 mm Durchmesser berechnet ist. Die Tropfengewichte von Mischungen zweier Fll. liegen zwischen den Tropfengewichten der beiden Komponenten; doch ist das resultierende Tropfengewicht in weit stärkerem Grade durch die Fl. mit kleinerem Tropfengewicht beeinflußt, als es dem Gewichtsanteil dieser entspricht. Diesen Umstand hat man besonders bei alkoh. und äth. Fll. zu berücksichtigen. (Therap. Monatsh. 1908. Nr. 8; Pharmaz. Ztg. 53. 645—46. 15/8.) HEIDUSCHKA.

P. Runge, *Eucerinum und seine therapeutische Verwendung.* Vf. teilt einige praktische Winke für die Herst. der Eucerinsalben und einige Eucerinrezeptformeln mit. Eucerinum anhydricum, ein Gemisch der LIFSCHÜTZschen Oxycholesterine mit Paraffinsalbe (vgl. C. 1908. I. 977), kann bis zum fünffachen Gewicht W., Eucerinum, welches aus dem Eucerinum anhydricum durch Zusatz von W. hergestellt wird, noch die gleiche Menge W. und mehr aufnehmen. Beide Prodd. sind unzersetzlich. Eucerinum ist eine dem Goldcream ähnliche, geruchlose Salbe von geschmeidiger Konsistenz, Eucerinum anhydricum eine gelbliche, noch etwas weichere Salbe. (Apoth.-Ztg. 23. 551—52. 29/7. Hamburg.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Phagocytin.* Unter dem Namen *Phagocytin* bringt das Physiologisch-chemische Laboratorium von HUGO ROSENBERG, Berlin, sterile Subcutaninjektionen in den Handel, welche pro Phiole von 1 ccm 0,05 g reines, nucleinsaures Na enthalten sollen. Die Unters. dieses Phagocytins ergab, daß es rund 5% As in organischer Bindung enthält. (Apoth.-Ztg. 23. 579—80. 12/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Max Winckel, *Ein altes Krebsmittel.* Das dem Vf. zur Unters. vorgelegte „*Krebspulver*" bestand aus grob gepulverten Blättern von Chelidonium majus, Sedum Telephium und Aquilcia vulgaris. Dieses Pulver scheint nicht ohne Wrkg. und Bedeutung zu sein. (Apoth.-Ztg. 23. 549. 29/7.) DÜSTERBEHN.

Hjalmar Modeen, *Über Semen Strophanti.* (Vgl. GILG S. 627.) Vf. hat verschiedene Strophantussamen des Handels auf ihr Verhalten gegen konz. H_2SO_4

Digitized by Google

untersucht und kommt zu folgendem Ergebnis: die Strophantusdroge des Handels ist sehr unrein und besteht offenbar oft aus einem Gemisch von Samen mehrerer Strophantusarten. Gegenwärtig können, abgesehen von Str. gratus, der zurzeit nur in kleinen Quantitäten zu beschaffen ist, wenigstens 2 absolut reine Drogen Verwendung finden: Semen Strophanti Ph. G. IV. Kombe dep. ver. der Firma CAESAR und LORETZ, ferner Semen Strophanti hispidi aus den Halbkulturen des Hinterlandes von Togo. (Apoth. Ztg. **23**. 596—97. 19/8. [Juli]. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

Hugo Korte, *Über die Haltbarkeit von Phosphoröl.* Von den Ölen zeigte die größte Haltbarkeit das P-Mandelöl, dann folgen ungefähr gleichzeitig das P-Olivenöl, gelber und weißer P-Lebertran und zuletzt das P-Sesamöl. Der Einfluß der Luft auf die Haltbarkeit des P-Öles scheint gering zu sein, auffallend waren dagegen die Unterschiede, die bei hellen und dunklen Flaschen gefunden wurden. Die Abnahme des P-Gehaltes in gewissen Ölen ist wahrscheinlich in der Hauptsache dadurch bedingt, daß der P sich in eine unl. Modifikation oder Verb. umwandelt. Ein Zusatz von 5% A. förderte die Haltbarkeit nur wenig, dagegen bewährte sich ein 1%ig. Citronenölzusatz, zweckmäßiger noch ist reines Limonen (vgl. SCHWEISSINGER, Pharm. Zentralhalle **43**. 259). (Pharmaz. Ztg. **53**. 655—56. 19/8.) HEIDUSCHKA.

G. Giemsa, *Über Chininiujektionen.* Proben von in Glasröhrchen eingeschmolzenen, für die subcutane Injektion bestimmten Chininlsgg. erschienen verdorben; in einigen hatten sich Krystalle ausgeschieden, und es herrschte ein sehr starker Gasdruck. In der ursprünglichen Lsg. befand sich *außer Chinin. bimuriat. noch Harnstoff*, der offenbar zur Beförderung der Löslichkeit zugesetzt worden war (Chinin. bimuriat. carbamidatum). Das entwickelte Gas war CO_2, entstanden durch Zers. des Harnstoffs; das außerdem gebildete NH_3 hatte einfach salzsaures Chinin zur Abscheidung gebracht. Die Zers. des Harnstoffs kann durch Hydrolyse zustande kommen; sie wird beschleunigt durch freie oder in locker gebundenem Zustande vorhandene SS., in diesem Falle durch das zweite HCl-Molekül des Chininbichlorhydrats. Bei der Sterilisation des doppeltsalzsauren Chininharnstoffs bei 100, bezw. 125° findet eine Hydrolyse statt, wogegen die nicht sterilisierten Lsgg. selbst nach 3 Monaten bei 28° (Tropentemperatur) keine beachtenswerte Zers. aufweisen. Bei verdünnteren Lsgg. (1 : 10) geht die Zers. schneller vor sich, wie bei den im Handel vorkommenden kons. Lsgg. (1 Tl. Chinin. bimur. carbamid. und 1 Tl. destilliertes W.). Vf. empfiehlt, statt des Harnstoffs Äthylurethan zu verwenden nach der Vorschrift: Chinin. mur. 10 g, Aq. dest. 18 g, Äthylurethan 5 g; diese Lsgg. vertragen eine Sterilisation von $^1/_2$—1 Stunde im Dampf. (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhyg. **12**. Beiheft 5. 82—87. August. [15/4.*] Hamburg. D. tropenmed. Gesellschaft.) PROSKAUER.

A. F. Stahl, *Über die Opiumgewinnung in Persien.* Die Arbeit enthält Angaben über die Kultur des Mohns u. die Verarbeitung des gewonnenen Opiums in Persien. (Chem.-Ztg. **32**. 804—5. 22/8.) BUSCH.

Agrikulturchemie.

J. H. Norton, *Menge und Zusammensetzung des Drainagewassers und ein Vergleich von Temperatur, Verdampfung und Regenfall.* Vf. berichtet über im Jahre 1906 ausgeführte periodische Unterss. des Wassers des Flüßchens Richland, durch welches ein Territorium von 84954 Acres entwässert wird. Das Tal liegt im Staate Arkansas, ca. $^9/_{11}$ im südwestlichen Teil der Provinz Madison, der Rest im östlichen

Digitized by Google

Teil der Provinz Washington. Aus diesen Unterss. zieht Vf. die folgenden Schlüsse: 1. Die durch Drainagewasser bewirkte Erosion ist im ganzen nicht bedeutend, da 300 Jahre erforderlich sind, um 1 Zoll des Bodens zu entfernen. 2. Der durch Drainagewasser veranlaßte jährliche Verlust beträgt pro Acre an N 60 Cents, an K 25 Cents und an P ca. 4 Cents, so daß der Gesamtverlust pro Acre 89 Cents ausmacht. 3. Während der Vegetationsperiode steigt die Verdunstung auf mehr als 90% des Regenfalles, während sie während des ganzen Jahres 70% des Regenfalles ausmacht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1186—90. Juli. Fayetteville. Arkansas. Agr. Exp. Stat.) ALEXANDER.

Sante de Grazia, *Über die Nitrifikation des Calciumcyanamids in verschiedenen Bodenarten.* (Vgl. Vf., Staz. sperim. agrar. ital. 41. 115; C. 1908. I. 2198.) Die Nitrifizierung des *Calciumcyanamids* unterscheidet sich von der des Ammoniumsulfats hauptsächlich dadurch, daß das erstere, solange es unzers. bleibt, auf die Mikroorganismen des Bodens zerstörend einwirkt. Cyanamid nitrifiziert nicht so sehr langsam, wie vielmehr erst mit einer gewissen Verzögerung im Vergleich zum Ammoniumsulfat. Besonders schädlich zeigt sich das Calciumcyanamid bei Düngungen in den oberen Erdschichten, während es sich bei Düngungen vor der Saat dem Ammoniumsulfat gleichwertig erweisen kann. Die Nitrifikation des Calciumcyanamids beginnt und vollzieht sich weit rascher in den an organischer Substanz reichen, nicht sauren, und in den tonhaltigen, als in den sand- und kalkhaltigen Böden. Von Einfluß ist das Fermentationsvermögen, vor allem ferner die Wasserkapazität und das Absorptionsvermögen dieser verschiedenen Bodenarten. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 241—57. [Nov. 1907.] 1908. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

V. Lommel, *Die Düngungsversuche des B. L. Instituts Amani.* Vf. berichtet über systematische Düngungsverss. mit *Kaffeepflanzen* und über die Ergebnisse des ersten Jahres. Die unternommenen Topfverss. mißlangen, da die Pflanzen früher oder später zu kränkeln anfingen und eingingen. Die bei 2 Feldverss., zu denen vier-, bezw. dreijährige Bäumchen benutzt wurden, gewonnenen Ergebnisse werden tabellarisch mitgeteilt. Näheres s. Original. (Der Pflanzer 4. 140—44. 27/6. u. 145—60. 11/7. Amani. Biol.-Landw. Inst.) MACH.

Vittorio Nazari, *Einfluß einiger Düngungen auf die unmittelbare Zusammensetzung der Maissamen.* Die Unterss. ergaben, daß die direkte Zus. der Maissamen schwankte, je nach der der Pflanze gereichten Düngung (Mineralsuperphosphat, Kaliumsulfat, Natriumnitrat, Ammoniumsulfat, Calciumcyanamid). Wenn auch diese Schwankungen von geringer Bedeutung hinsichtlich der Ernährung der Maissamen sind, so gewinnen sie doch einen größeren Wert angesichts der Verwendung der Samen zur Alkoholherst. Phosphat- und Kalidüngungen scheinen am wirksamsten zu sein, um eine empfindliche Vermehrung des Stärkegehaltes der Samen hervorzurufen. Die Fett-, Stickstoffsubstanzen, sowie die Cellulose werden weit weniger als die Stärke von der Düngung beeinflußt. Auch zeigte der einzelne Dünger, z. B. hinsichtlich der Fettstoffe, keine konstante Wrkg. Immerhin verdienen auch die geringen Veränderungen, da sie auf den Gang der Gärung von Einfluß sein können, ein genaueres Studium. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 82—88. 15/7. Chem. Lab. d. K. Önolog. Versuchsstation zu Asti.) ROTH-Cöthen.

W. Van Deventer, *Ergebnisse einiger Versuchsfelder.* Im Jahre 1906 wurden in 9 der Versuchsstation zu Djokja in Java angeschlossenen Fabriken insgesamt 25 Versuchsfelder angelegt, auf denen hauptsächlich Düngeverss. angestellt wurden, und zwar bezweckten diese Verss. in erster Linie, ausfindig zu machen, welches

Digitized by Google

die vorteilhaftesten Mengen Ammoniumsulfat sind, welches der Düngewert des Bungkils ist gegenüber Ammoniumsulfat, und welchen Einfluß phosphorsäurehaltige Düngemittel ausüben. Was die Versa. mit verschiedenen Mengen Ammoniumsulfat betrifft, so können hierüber allgemein gültige Regeln vorerst nicht aufgestellt werden, da in dieser Hinsicht zu viel von dem N-Bedarf des Bodens abhängt. Bungkil erwies sich dem Ammoniumsulfat gegenüber als derartig minderwertig, daß seine gänzliche Abschaffung angestrebt werden muß. Düngung mit Phosphorsäure kann nachteilig wirken, ergibt aber bei phosphorarmen Böden gute Resultate. (Archief voor de Java-Suikerindustrie **1908**. 353—87.) HENLE.

H. Uzel, *Mitteilung über Schädiger und Krankheiten der im Jahre 1906 in Böhmen mit der Zuckerrübe abwechselnd kultivierten Pflanzen.* (Vgl. S. 437.) Vf. gibt eine Zusammenstellung der Schädlinge, welche die mit der Zuckerrübe abwechselnd kultivierten Pflanzen befallen, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **32**. 621—26. August. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Pelloux, *Beiträge zur Mineralogie Sardiniens.* II. *Über einige Krystalle von Idokras von Sarrabus und Iglesiente.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**. II. 34; C. **1904**. II. 842.) Vf. beschreibt zunächst eingehend krystallographisch *Idokras* von dem Bergwerk Baccu Arrodas bei Sarrabus u. in dem Bergwerk Rio Planu Castangias bei Iglesiente. Das letztere V. wird bereits von RIMATORI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. I. 688; C. **1905**. II. 644) erwähnt, der für diesen Idokras, $D.^{22}$ 3,358, die folgende Analyse angibt: SiO_2 39,17, Al_2O_3 11,35, Fe_2O_3 13,39, CaO 33,31, MgO u. Na_2O Spuren, K_2O 3,74%. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 70—74. 19/7.) ROTH-Cöthen.

T. W. E. David, *Diamant im Muttergestein bei Oakey Creek, nahe Inverell, Neusüdwales.* Auf einem Gange von festem Hornblendediabas (mit 50,4% SiO_2) wurden vier Diamanten gefunden. Vf. vermutet, daß dieses Gestein vielleicht das Muttergestein des Diamants ist. (Brit. Assoc. Rep. **1906**. 562; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. Lomas, *Die Modifikationen des Calciumcarbonats in den Perlen und den Schalen der Perlenauster.* Nach D.-Bestat. und der MEIGENschen Probe bestehen die Perlen aus Aragonit mit organischem Material, die Schale der Perlenauster dagegen in der säulenförmigen Schicht aus Calcit und in der Perlmutterschicht aus Aragonit. (Brit. Assoc. Rep. **1906**. 581; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 299. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. R. Sutton, *Beziehungen zwischen Diamant und Granat.* In einem 1 Karat schweren Diamantbruchstück der Wesseltongrube, Kimberley, war ein kleiner unregelmäßiger Granat (0,1 Karat) eingeschlossen. (Nature **75**. 488; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 302. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

M. F. Heddle, *Mineralogie der Färöer. Färöelith* von Naalsöe. Bläulichweiße Kügelchen von 1,3 cm Durchmesser. Analyse 1 u. 2 (letztere von BERZELIUS). — *Mesolith* von Naalsöe auf Sphärostilbit. Analyse 3. — *Stilbit* von Bordöe. Analyse 4:

Digitized by Google

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	42,50	28,06	—	11,35	5,60	—	13,02	100,53
2.	42,60	28,00[1])	—	11,43	5,63	—	12,70	100,36
3.	46,80	26,46	—	9,08	5,14	—	12,28	99,76
4.	58,79	14,613	0,47	9,534	0,324	0,232	17,298	101,261.

[1]) Im Original 20,00 angegeben.

(Trans. Geol. Soc. Glasgow **13**. 1—15; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 303—4. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

R. S. Houston, *Einige in Renfrewshire seltene Mineralien.* 1. *Labradorit* von den Gleniffer Hills, südlich von Paisley. — 2. *Pectolith*, derb u. faserig, von South Quarry, Craigenfeoch unweit Johnstone. — 3. *Stilbit*, rot, in der Nähe von Kilbarchan.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	53,82	28,09	2,88	3,62	4,24	Sp.	2,25	3,70	2,00	100,60
2.	55,38	Sp.	—	33,68	Sp.	—	—	7,20	3,30	99,56
3.	55,02	16,48	Sp.	7,24	0,58	—	—	4,46	17,00	100,78.

(Trans. Geol. Soc. Glasgow **12**. 354—61; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 304—5. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Über die Association von Gibbsit mit Manganerz bei Talevadi, Belgaumdistrikt, und über Gibbsit von Bhekowli, Sátáradistrikt.* Graulichweißer, radialfaseriger Gibbsit (*Hydrargillit*) bildet eine 2—6 mm dicke Schicht auf Psilomelannieren in einem eisenreichen Laterit bei Talevadi (Bombay). D. 2,40, Härte bis 3 (?). Analyse 1 von S. S. RAMA RAU. Das Mineral bildet zum Teil kleine, schuppige Krystalle, ist eine jüngere B. auf dem Manganerz, vielleicht auf metasomatische Einww. zurückzuführen. — 2 ist die Analyse eines amorphen, halloysitähnlichen Gibbsits mit D. 2,35, vom oben an zweiter Stelle genannten Fundort. (J. C. BROWN Analytiker.)

	Al_2O_3	SiO_2	H_2O hygr.	H_2O gebunden	Summa
1.	63,59	2,01	34,75		100,35
2.	64,20	0,39	0,62	34,51	99,72.

(Rec. Geol. Survey of India **34**. 167—71; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 308—9. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. G. Maitland, *Das Vorkommen von Tantalit zu Wodgina und Gadolinit von Cooglegong, Westaustralien.* Auf dem Wodginazinnfeld kommt *Mangantantalit* in Massen bis 5 Zentnern auf einen Grünstein durchschneidenden Pegmatitgängen u. in Seifen vor. Zus. nach SIMPSON 1. — In dem *Gadolinit* aus Granit vom Cooglegongzinnfeld fand DAVIS die Zus. 2.

	Ta_2O_5	Nb_2O_5	SiO_2	TiO_2	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$	Y_2O_3	SnO_2	WO_3	BeO
1.	68,65	15,11	—	0,40	—	—	—	0,48	Sp.	—
2.	—	—	23,33	—	2,50	18,30	33,40	—	—	12,28

	FeO	MnO	NiO	CaO	MgO	H_2O geb.	Glühverl.	(He, H_2, N_2, CO_2)	Summe	D.
1.	1,63	14,15	Sp.	Sp.	0,15	0,07		—	100,64	7,03
2.	10,38	—	—	—	0,69	—		0,32	101,20	4,14

(Bull. Geol. Survey of Western-Australia **23**. 65—74; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 314. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Digitized by Google

H. W. Gartrell, *Granit von Port Victor (Südaustralien).* Große, fleischrote, halbdurchscheinende bis opake, porphyritische Krystalle von *Anorthoklas* haben bei D. 2,58 entsprechend $Or_{22}Ab_9An_4$ folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
64,54	19,34	Sp.	Sp.	Sp.	1,24	2,89	11,84	0,58	100,43.

(Trans. Roy. Soc. South-Australia **27**. 256—60; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 315. 18/8. Ref. Bowman.) Etzold.

T. Wada, *Über den Naegit.* Das Mineral hat sich im Gegensatz zur früheren Analyse (Ztschr. f. Krystallogr. **43**. 281; C. **1905**. I. 763) als stark zirkonerdehaltig erwiesen. Haga fand in den kugeligen, dunkelgrün oder -braunen, stark glas- bis harzglänzenden Aggregaten mit D. 4,091, Härte 7,5 und schwacher Doppelbrechung die untenstehende Zus. Nach Takimoto ist das Mineral tetragonal.

ZrO_2	ThO_2	SiO_2	$(Nb_2O_5 + Ta_2O_5)$	UO_2	Y_2O_3	Summe
55,30	5,01	20,58	7,69	3,03	9,12	100,73.

(Beiträge zur Mineralogie von Japan **1906**. 23—25; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 316. 18/8. Ref. Bowman.) Etzold.

L. L. Fermor, *Die Gesteine und Manganerzlagerstätten des Sausar Tahsil, Chhindwara-Distrikt, Zentralprovinzen von Indien.* Aus dem Studium der krystallinischen und metamorphen Gesteine dieses Gebietes zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die krystallinischen Kalke sind aus gneisartigen Gesteinen durch Einw. von CO_2 u. alkalicarbonathaltigem W., besonders auf Plagioklas ($CaAl_2Si_2O_8 + CO_2 = CaCO_3 + 2SiO_2 + Al_2O_3$) entstanden, wobei Tonerde in Form von Alkalialuminat in Lsg. ging; 2. serpentinhaltige Kalke und Cipolline verdanken ihre Entstehung der Einw. von CO_2-haltigem W. auf Pyroxengesteine:

$$3CaMg(SiO_3)_2 + 3CO_2 + 2H_2O = H_4Mg_3Si_4O_{12} + 3CaCO_3 + 4SiO_2 \text{ und}$$
$$CaMg(SiO_3)_2 + 2CO_2 = CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2SiO_2.$$

(Rec. Geol. Survey of India **33**. 159—220; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 308. 18/8. Ref. Bowman.) Etzold.

A. L. Du Toit, *Diamantführende und verwandte Trichter und Spalten des östlichen Teiles von Griqualand West.* Die Trichter und Spalten sind unregelmäßig verteilt u. sowohl im Quer- wie Längsschnitt von verschiedener, oft rasch wechselnder Gestalt. Die Füllung hat meist von unten stattgefunden, die eingeschlossenen Bruchstücke haben durch die kreisende Bewegung im Schlot vielfach runde Form (Boulders) angenommen und bestehen aus älteren vulkanischen und sedimentären Gesteinen (Granit, Gneis, Pegmatit, Tremolit- u. Aktinolithschiefern u. Amphibolit, seltener auch von Gabbro, Granatcyanitfels und Glaukophangestein, dazu kommen die wichtigen überbasischen, holokrystallinischen aus Olivin, Enstatit, Chromdiopsid, Granat, Glimmer und zuweilen Ilmenit aufgebauten Gesteine), daneben ist auch von oben und von den Trichterwänden aus gleicher Höhe herrührendes Material (floating reef) vorhanden. Die Temp. in den Trichtern war wohl verschieden, Zeichen von Metamorphose sind nämlich bald vorhanden, bald fehlen sie. Luzi's Verss. über die Korrosion des Diamants durch geschmolzenen Blueground beweisen keine niedere Temp., weil der Blueground nicht mehr das ursprüngliche Magma darstellt, der untersuchte Blueground wohl O enthalten könnte und endlich auch die Umkehrung des Ätzungsprozesses möglich ist. Augenscheinlich entstand der Kimberlit durch Zerschmetterung verschiedener holokrystallinischer, basischer und

Digitized by Google

überbasischer Gesteine u. Aufnahme der Bruchstücke in ein ultrabasisches Magma. Während des Aufstieges wurde das Eruptivmaterial zu einer Breccie zerschmettert und nahm Nebengesteinsbruchstücke auf. Der Kimberlit unterlag später einer Umwandlung, wobei Olivin, Enstatit und Diopsid Serpentin bildeten. Hierbei entstanden Zeolithe, Pyrit, Baryt und Markasit, auch fand eine beträchtliche Ausdehnung statt (13,5%), welche die benachbarten Schiefer aufwärts bog und die Trichterwände mit Streifung versah. Bis jetzt ist Diamant bloß im Eklogit als ursprünglicher Bestandteil gefunden worden, welcher ein dem Granulit ähnliches, vollkommen metamorphosiertes Gestein sein kann. Die Trichter sind jünger als die Karroodolerite, welche dem Jura oder der Kreide angehören und die jüngste vulkanische Tätigkeit Südafrikas darstellen. (XI. Ann. Rep. Geol. Commission Cape of Good Hope **1906**. 135—76; Ztschr. f. Krystallogr. **45**. 309—10. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

L. Maddalena, *Eine neue Nephelinbasaltader im Vicentinischen.* Die Arbeit ist mehr geologisch-mineralogischen Inhalts. Im untersuchten Gestein fanden sich *Nephelin*, *Pyroxen*, *Biotit*, *Apatit* und *Magnetit*, außerdem ein Mineral aus der Gruppe der *Sodalithnoscane*, das folgende Zus. in Prozenten zeigte: SiO_2 31,39, Al_2O_3 12,15, Fe_2O_3 5,89, FeO 6,41, MnO 0,41, CaO 16,61, MgO 9,82, Na_2O 3,48, K_2O 1,21, P_2O_5 1,40, TiO_2 1,23, CO_2 5,31, H_2O bei 110° 1,66, H_2O bei Rotglut 3,17. Das Gestein selbst ist als prätertiär zu bezeichnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 802—9. 31/6. Pavia. Mineralog. Univ.-Cabinett.) ROTH-Cöthen.

Luciano Pelacani, *Chemisches Studium der Zeolithe von Montresta* (*Sardinien*). Vf. hat die von MILLOSEVICH (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 266; C. **1908**. I. 1644) mineralogisch beschriebenen Minerale chemisch näher untersucht. a) *Mesolith*. Die Analyse ergab in Prozenten: 42,94 SiO_2, 25,05 Al_2O_3, 10,87 CaO, 8,12 Na_2O, Spuren K_2O u. 13,32 H_2O, zeigte also für einen Mesolith hohen Gehalt an CaO und Na_2O, bezw. niedrigen an SiO_2 u. Al_2O_3. Im Exsiccator über H_2SO_4 verlor der Mesolith nach 24 Stdn. 0,43, nach 48 Stdn. 0,57% H_2O, die er nach 4 Stdn. in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft wieder aufnahm; bei einem Druck von 6 cm verlor der Mesolith unter denselben Bedingungen nach 24 Stdn. 0,99, nach 48 Stdn. 1,05%, während beim Erhitzen auf 100—105° der Zeolith 0,92%, auf 125—130° 1,4, 150—160° 1,85, 175—180° 2,09, 200—210° 3,26, 250—260° 4,84 und 350—360° 9,03% verlor. Das bei 100° verlorene W. wurde in 20 Stdn., das bei 150° in 60, das bei 250° in 120 u. das bei 300° in 230 Stdn. wiederabsorbiert, während das bei 350° abgegebene W. nur zum Teil wieder aufgenommen wird. — b) *Chabasit*. Die Analyse ergab besonders hinsichtlich des W. etwas abweichende Zahlen gegenüber denen von RIMATORI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **9**. II. 146; C. **1900**. II. 814); gefunden wurden in Prozenten: SiO_2 46,3, Al_2O_3 31,96, CaO 7,78, K_2O 2,27 u. H_2O 21,37. Im Gegensatz zum Mesolith verliert der Chabasit mit steigender Temp. immer weniger W., bei 100—110° 6,02, 150—160° 10,88, 200—210° 14,96, 250—260° 16,73, 300—310° 17,79 und 350—360° 18,30%. Die Wiederaufnahme des W. geschieht beim Chabasit, der bis auf 350° erhitzt, rasch und vollständig, bei Temp. bis zu 260° z. B. in 3 Stdn., auf 300—350° erhitzt, in 48 Stdn.; ja selbst der zum Glühen erhitzte Chabasit nimmt noch etwa 5,51% W. wieder auf im Gegensatz zum Mesolith. — c) *Heulandit* enthielt in Prozenten: 57,59 SiO_2, 15,69 Al_2O_3, 7,62 CaO, 2,87 Na_2O, SrO und BaO Spuren u. 15,77 H_2O. Er findet sich mehr als mit a) und b) mit dem in sehr geringen Mengen vorkommenden d) *Stilbit* vergesellschaftet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 66—70. 19/7. Sassari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Digitized by Google

C. Johns, *Allotrope Modifikationen der Kieselsäure und ihre Bedeutung als Bestandteile der Eruptivgesteine.* Wird reiner Quarzsand im Ofen rasch auf 1500° gebracht und 48 Stdn. lang erhitzt, so schm. er nicht, sondern wird milchweiß unter Abnahme der D. auf 2,309. Wird er ½ Stde. auf 1800° erhitzt, so schmilzt er an der Oberfläche bis zu 7—8 mm Tiefe. 2,309 ist die durchschnittliche D. des Tridymits. Andere Verss. haben gezeigt, daß der Quarz nur unterhalb 1300° stabil ist und daß er bei 1200° (oder noch tiefer) schm. (JOLY). Der Tridymit ist stabil bis auf 1800° und schm. nur bei noch höheren Tempp. Daraus schließt Vf., daß aus einem Magma unterhalb 1300° die Kieselsäure als Quarz u. oberhalb dieser Grenze als Tridymit sich ausscheidet. (Geol. Magazine 3. 118—20; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 302. 18/8. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. Y. Buchanan, *Das Eis und seine Naturgeschichte.* Vf. berichtet zusammenfassend über die chemische Beschaffenheit, Struktur u. das physikalische Verhalten des Meereseises, Gletscher- u. Seeeises. Namentlich der Einfluß der Beimengungen, bezw. Verunreinigungen des Eises auf dessen physikalische Konstanten wird graphisch und tabellarisch eingehend erörtert. Den Schluß bilden mehr für den Geologen bestimmte Ausführungen über die mechanische Tätigkeit des bewegten W. (Royal Institution of Great Britain **1908**. 34 SS. [8/5.*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

R. Nasini, *Über den Ursprung der Borsäure in den Soffionen von Toskana.* Vf. hat in seiner Arbeit I soffioni boraciferi e la industria dell' acido borico in Toscana (Berichte des VI. Intern. Kongresses für angew. Chemie, Rom 1906) die Hypothese von E. PERRONE über die B. der Borsäure aus den im Granit vorhandenen Turmalinen durch Einw. von W. für vom chemischen Standpunkt aus durchaus glaubhaft angenommen, ohne jedoch über die Richtigkeit dieser Hypothese in geologisch-mineralogischer Hinsicht sich ein Urteil zu erlauben. Darum wendet sich Vf. auch gegen D'ACHIARDI (Atti della Soc. toscana di scienze naturali 1907. 23), der es so hinstellt, als ob Vf. die Hypothese von PERRONE hätte durch Beweise stützen wollen, während in Wirklichkeit, wie Vf. an Belegstellen zeigt, er durchaus nicht die ihm von D'ACHIARDI zugeschriebenen Gründe als Beweise gebraucht hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 43—46. 19/7.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

Karl Votruba, *Über die Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Boden nach Bernard und Treitz und deren Bedeutung für die Auswahl der Unterlagsreben.* BERNARD zersetzt den lufttrockenen, unter Vermeidung von Druck zerriebenen und durch ein 0,3 mm Sieb getriebenen Boden in einem dem SCHEIBLERschen CO_2-Bestimmungsapp. ähnlichen Calcimeter. TREITZ schlämmt den mit etwas W. angeriebenen Boden wiederholt mit kleinen Mengen W. nach ½ Min. langem Stehen ab und bestimmt in der abgeschlämmten M., von der die überstehende Fl. nach ½ Stde. abzuhebern ist, den Gehalt an $CaCO_3$. Vergleichende Bestst. ergaben, daß nach diesen beiden Verff. in *Weinbergböden* häufig ziemlich stark auseinanderliegende Werte erhalten werden. Im allgemeinen wird aber der Gehalt der Feinerde an $CaCO_3$ bei der Auswahl der amerikanischen Unterlage mehr in Betracht zu ziehen sein, als das im Boden in größeren Körnern vorhandene $CaCO_3$. Nach den bisher gemachten Beobachtungen genügt es für die Auswahl der Unterlagen nicht, den $CaCO_3$-Gehalt des Bodens zu erfahren, es sind auch die Feuchtigkeitsverhältnisse, die Bindigkeit und die Durchlässigkeit des Bodens, sowie die Beschaffenheit des Untergrundes zu berücksichtigen. (Allgem. Wein-Zeit. **1908**. Nr. 30. 14 SS.

Digitized by Google

23/7. Klosterneuburg. Chem. Vers.-Lab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau; Sep. vom Vf.) MACH.

H. W. Cowles jr., *Darstellung von normalen Natriumhydroxydlösungen.* 50 g von gewöhnlichem C. P. NaOH in Stücken löst man in 50 ccm destilliertem W. und läßt in dicht verschlossener Flasche über Nacht stehen. Der größte Teil der Verunreinigungen ist in einer so konz. Lsg. unl. Am nächsten Tage wägt oder besser mißt man von der klaren überstehenden Lsg. die nötige Menge ab und verd. mit frisch gekochtem, destilliertem W. bis zur Marke. Theoretisch sind für einen Liter $^1/_{10}$-n. NaOH 8 g oder 5,25 ccm erforderlich, doch ist es in Anbetracht der Verunreinigungen sicherer, 8,5 g oder 5,75 ccm für den Liter zu verwenden und dann gegen $^1/_{10}$-n. Säure einzustellen. Eine in der angegebenen Weise hergestellte Normallsg. behält in einer automatischen Bürette, in welche die Luft durch eine KOH-Kugel eintritt, unbegrenzte Zeit ihre Stärke. 25 ccm der Lsg. werden, nachdem sie gegen Phenolphthalein neutralisiert worden sind, durch 1 Tropfen $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 gegen Methylorange sauer, ein Zeichen, daß sie praktisch frei von Carbonaten etc. sind. Auch $Ba(OH)_2$ gibt beim Zusatz zu 25 ccm der Lsg. keinen Nd.

Den Rest der konz. NaOH-Lsg. kann man in gut verschlossener Flasche für die spätere Herst. weiterer Mengen Normallauge aufbewahren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1192. Juli. Hinsdale. Ill.) ALEXANDER.

Frank Browne, *Die Bestimmung von Graphit.* Beim Erhitzen von Graphit mit Eisenoxyd auf Hellrotglut verbrennt ersterer, wobei das Fe_2O_3 in den unteren Teilen des Gefäßes in Fe_3O_4 übergeht. Zur Best. von Graphit erhitzt man zunächst Eisenoxyd im geschlossenen Tiegel 2—3 Stdn. auf Hellrotglut, dann ca. 5 g dieses Oxyds ca. 1 Stde. auf Hellrotglut unter öfterem Umrühren, wägt, mischt mit ca. 0,5 g Graphit und erhitzt bei 1—2-maligem Durchrühren 1—2 Stdn. Bei diesem Verf. verbrennt der Kohlenstoff, ohne daß das Fe_2O_3 eine dauernde Veränderung erleidet. — Das Verf. eignet sich auch zur *Best. der Mineralsubstanz in Kohlen*, gibt aber dabei um ca. 0,5% zu hohe Werte. (Chem. News **98**. 51. 31/7. Hongkong.) HÖHN.

L. Brandt, *Chemisch reines Eisenoxyd als Urtitersubstanz für die Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung.* Als Urtitersubstanzen für Fe-Beststt. pflegt man in Eisenhüttenlaboratorien sogenannte Normalerze, $FeCl_3$, Blumendraht, Fe-NH_4-Sulfat, Oxalate etc. zu verwenden, Substanzen, die teilweise an dem Übelstande leiden, daß ihr Fe-Gehalt schwer genau zu ermitteln ist, teilweise deshalb nicht befriedigen, weil je nach den angewandten Zusätzen die Resultate der Titration verschieden ausfallen. Als eine zur Titerstellung geeignete Verb. ist dagegen *Eisenoxyd* zu empfehlen, welches man leicht in folgender Weise rein darstellen kann. Man löst möglichst Co-freies Fe in HCl, behandelt heiß mit H_2S, filtriert, oxydiert mit HNO_3, dampft zweimal mit konz. HCl ab, nimmt mit verd. HCl auf, schüttelt bei Ggw. von viel HCl wiederholt mit Ä. aus, filtriert die äth. Auszüge, verjagt den Ä., dampft das zurückbleibende $FeCl_3$ mehrere Male mit HNO_3 ab, wobei zuletzt etwas Ammoniumnitrat zugesetzt wird, zerreibt die Salzmasse im Mörser, glüht mäßig in einer Pt-Schale, vermischt mit Ammoniumcarbonat u. erhitzt zu schwacher Rotglut bis zu annähernder Gewichtskonstanz. Derart hergestelltes Fe_2O_3 ist nicht hygroskopisch und kann unter denselben Bedingungen wie die zu untersuchenden Erze titriert werden. (Chem.-Ztg. **32**. 812—14. 26/8. 830—32. 29/8. 840—43. 2/9. 851—53. 5/9.) HENLE.

James A. Emery, *Ein praktisches Verfahren zum Nachweise von Rinderfett in Schweineschmalz.* Der F. der festen Glyceride des Schweineschmalzes liegt bei

Digitized by Google

63,6—64,1°, des Rinderfettes (Talg u. Preßtalg) bei 60,6°; der F. der festen Glyceride aus Gemischen beider liegt innerhalb dieser Grenzen; liegt der F. unter 63,4°, so ist Ggw. von Rinderfett möglich, bei 63° und darunter, so ist eine Verfälschung mit Rinderfett mit Sicherheit anzunehmen.

Zur *Darst. der festen Glyceride* und zur *Best. ihres F.* genügte das Verf. von LEYS (Journ. Pharm. et Chim. [6] **26**. 289; C. **1907**. II. 1760) nicht. Vf. benutzt folgendes Verf.: 5 g des filtrierten Fettes werden in einem verschließbaren Meßzylinder von 25 ccm Inhalt, 150—175 mm Höhe und etwa 18 mm lichtem Durchmesser, mit 25 ccm Ä. gelöst und 18 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen. Dann wird die Lsg. von den am Boden als feste Masse abgeschiedenen krystallisierten Glyceriden abgegossen und zweimal mit je 5 ccm k. Ä. vorsichtig nachgespült. Mit weiteren 5 ccm k. Ä. werden die Krystalle auf ein Filter gebracht u. je nach ihrer Menge mit 10—15 ccm k. Ä. gewaschen. Die lufttrockenen Krystalle werden dann zerrieben und ihr F. bestimmt. Hierzu benutzt Vf. ein mit W. gefülltes Reagensglas von etwa 150 mm Länge und 25 mm Durchmesser, in welches das Thermometer mit dem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (etwa 1 mm lichter Durchmesser) eingesenkt wird. Das Reagensglas selbst wird in ein mit W. gefülltes Becherglas eingesetzt. In beiden Gefäßen soll das W. gleich hoch stehen. Das äußere W. wird schnell auf 55° erhitzt und darauf erhalten, bis das Thermometer im Reagensglase 50—55° zeigt; dann wird das äußere W. schnell weiter auf 67° erhitzt, und der Brenner entfernt. Als F. gilt derjenige Punkt, bei dem die Substanz vollkommen klar geworden ist. Bei einer Versuchsreihe wurde erhalten: Schweineschmalz F. 63,8°; Schmalz + 1% Talg F. 63,4°; Schmalz + 5% Talg F. 62,5°; Schmalz + 10% Talg F. 61,5°; Talg F. 60,6°. — Ein Zusatz von Schmalzstearin zu Schweineschmalz hat keinen wesentlichen Einfluß auf den F., ein Zusatz von Baumwollsaatöl in mäßiger Menge hindert das Auskrystallisieren der Glyceride nicht. (Landwirtschaftsministerium d. Vereinigten Staaten v. Nordamerika. Abt. f. Viehverwertung. Rundschreiben 132. 23/5. Sep. v. Vf. 25/8. 8 Seiten.) RÜHLE.

H. Astrue und **J. Mahoux**, *Untersuchungen über die natürliche freie und die zugesetzte Weinsäure in den natürlichen Weinen*. Vff. kritisieren den Ministerialerlaß vom 18. Januar 1907 über die *Bestimmung der freien Weinsäure* und kommen dabei zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Die offiziellen Methoden zur Best. der Gesamtweinsäure und des Gesamtkalis in den Weinen liefern ziemlich stark fehlerhafte Werte. Die Verdampfungsmethoden von PASTEUR, REBOUL, MAGNIER DE LA SOURCE etc. sind den offiziellen Verff. überlegen, besonders in bezug auf die Best. der Gesamtweinsäure. Vff. empfehlen, bei derartigen Unterss. die Best. des Kalis ganz beiseite zu lassen und die freie Weinsäure nach dem Überschuß an Ditartrat zu berechnen, der sich bei einer Best. nach der Verdampfmethode in Ggw. von KBr ergibt. Die Ansicht, daß die natürlichen Weine aus reifen Trauben notwendigerweise niemals freie Weinsäure enthalten können, ist unzutreffend. Es ist unmöglich, die natürliche freie Weinsäure von der absichtlich zugesetzten Weinsäure zu unterscheiden, solange der Wein trinkbar ist, und der Zusatz das allgemeine Analysenbild nicht stört. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 840—45. 20/7.; Ann. Chim. analyt. appl. **13**. 307—15. 15/8.) DÜSTERBEHN.

Albert Reichard, *Stärke- und Extraktgehalt der Gerste in ihren Beziehungen zum Malzextrakt*. Vf. teilt vergleichende Extraktbestimmungsmethoden, Stärke- u. Malzextraktbestimmungsmethoden mit, aus denen sich ergibt, daß die Mittelzahlen der Extraktbestimmungsmethoden sich den entsprechenden Malzextrakten sehr nähern, während die Methode GRAF etwas höhere Zahlen gibt. Die Übereinstimmungen der GRAFschen Methode mit den Malzextrakten waren weniger zuverlässig.

Digitized by Google

Auch die *Stärkegehalte* der Gersten konnten bessere Anhaltspunkte für den zu erwartenden Malzextrakt geben, als die Gerstenextraktbestst. nach GRAF. Einzelheiten und Tabellen sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 345—48. 31/7. 357—60. 7/8. München. Betriebslab. d. Spatenbrauerei.) BRAHM.

A. Ronchèse, *Über die Bestimmung des Ammoniaks im Harn.* Prioritätsanspruch gegenüber H. MALFATTI (Ztschr. f. anal. Ch. **47**. 273; C. **1908**. I. 2114). Vgl. hierzu die Mitteilungen des Vfs. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**. 611; C. **1907**. II. 1115 u. Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**. 900; C. **1907**. II. 1710). (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 840. 20/7.) DÜSTERBEHN.

P. Guigues, *Analyse der Scammoniumharze.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 872—78. 5/8. — C. **1907**. I. 309.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kühl, *Die Untersuchung des Sputums auf Tuberkelbazillen.* Vf. bespricht eingehend die technische Ausführung der Sputumunters. auf Tuberkelbazillen, insbesondere untersieht er die gebräuchlichen Färbemethoden einer kritischen Betrachtung und führt als bestes Verf. für Ausstrichpräparate eine Methode mittels siedend h. Anilinwasser-Fuchsin oder Carbol-Fuchsin nach ZIEHL-NEELSEN an, wobei durch 2—5 Sekunden langes Eintauchen in 5%ig. H_2SO_4 oder 20%ig. HNO_3 und nachheriges Abspülen mit 70%ig. A. entfärbt wird. Die Nachfärbung wird mit alkoh. Methylenblaulsg. vorgenommen, die Tuberkelbazillen erscheinen dann u. Mk. als rote, schmale Stäbchen auf blauem Grund. (Pharmaz. Ztg. **53**. 645. 15/8.) HEIDUSCHKA.

N. Gaidukov, *Ultramikroskopische und mikrospektralphotometrische Untersuchungen der Spinnfasern.* Es werden die strukturellen Eigenschaften der Seidenfaser, von unbearbeiteter und gebleichter Baumwolle, der Jute, des russischen u. italienischen Flachses, von mit Indigo geküptem Leinengewebe, von polnischem Reinhanf, von Ramie in verschiedenen Stadien der Herst., von Schafwolle u. von Kunstseide beschrieben, wie sie zur Geltung kommen, wenn man die genannten Fasern mit Hilfe des SIEDENTOPFschen Ultramikroskops untersucht. Wie schon früher (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 393; C. **1908**. I. 1217) angegeben wurde, kann man mittels des Ultramikroskopes die Eigenschaften verschiedener Spinnfasern prüfen und die Ursachen dieser Eigenschaften erklären. Fasern, welche die größte Festigkeit u. die besten mechanischen und optischen Eigenschaften besitzen, geben ultramikroskopisch die regelmäßigsten Abbildungen; dieselben bestehen meistens aus parallelen, leuchtenden Reihen, die sich auf dunklem Grunde befinden und in hellere Knoten u. dunklere Zwischenräume geteilt sind. — Anschließend werden eine Reihe von Zahlen mitgeteilt, welche erhalten wurden bei der spektrophotometrischen Unters. einer wss., 0,01%ig. Lsg. von Methylviolett 1 B und von Kunstseidefasern, die mit diesem Farbstoff schwach und stark gefärbt waren. (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 251—54. 1/8. 267—72. 15/8.) HENLE.

Technische Chemie.

Oscar Guttmann, *Einige moderne chemische Anlagen.* Kurze Beschreibung von modernen Bleikammern, Glover- u. Gay-Lussactürmen, Ventilatoren, Salpetersäure- und Holzdestillationsanalagen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 667—69. 15/7. [1/6.].) HÖHN.

Rudolf Mewes, *Luftverflüssigungs- und Sauerstoff-Stickstoff-Gewinnungsverfahren.*

Digitized by Google

(Vgl. DRP. 179782; C. **1907**. I. 1470.) Schilderung der besonderen Ausführungsformen und Änderungen früher angegebener Verff. u. neuer patentierter Methoden, über welche unter den Patenten des C. jeweils referiert worden ist. Es werden auch Verff. zur Abscheidung des H und CO aus dem Wassergase berücksichtigt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 382—88. 15/8.) BLOCH.

Mauricheau-Beaupré, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoff.* Das Verf. besteht darin, Aluminiumfeilspänen eine geringe Menge von $HgCl_2$ und KCN zuzusetzen und das an trockener Luft unbegrenzt haltbare Pulver, D. 1,42, durch W. bei gewöhnlicher Temp. zu zers. 1 kg dieses vom Vf. *Hydrogenit* genannten Pulvers entwickelt bei 15° und 760 mm Druck etwa 1300 l H. Man behandelt das Pulver in einem Gasentwicklungsapp. pro kg mit etwa 1 l W. und reguliert die Reaktionstemp. derart durch weiteren Wasserzusatz, daß sie 80° nicht übersteigt. Die Rk.: $Al_2 + 6H_2O = Al_2O_3 + 3H_2O + 3H_2$ entwickelt 184,6 Cal., die Zers. des W. durch 1 kg Hydrogenit etwa 3300 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 310—11. [3/8.*].) DÜSTERBEHN.

Konrad W. Jurisch, *Salpeter aus Ammoniak.* Zusammenfassende Schilderung der in der Technik zur Lösung dieser Frage gemachten Anstrengungen. Im Vordergrunde steht das OSTWALDsche Verf., welches der Vf. ausführlicher beschreibt, und mit welchem bereits Verss. im Großbetriebe durchgeführt werden. (Chem.-Ztg. **32**. 791—92. 19/8.) BLOCH.

G. Weigelin, *Inoxydation des Eisens.* Durch das Inoxydationsverf. erhalten Eisengegenstände einen metallisch haftenden Überzug von Eisenoxyduloxyd (Magneteisen), Fe_3O_4, der das Rosten des Eisenstückes verhindert. Vf. stellt fest, daß der Überzug haltbar und in richtiger Zus. während der ganzen Glühperiode und nicht über das Oxyd entsteht. Die Luftzuleitung muß immer so geregelt werden, daß es eher an Luft fehlt, als daß Luftüberschuß auftritt. Daß die Inoxydation nicht gehalten hat, was man sich von ihr versprochen hat, liegt daran, daß Messungen der Temp., des Zuges und der Zus. der Gase nicht stattgehabt haben. Am Schluß behandelt Vf. den Ausbau und den Betrieb seines Ofens. (Stahl u. Eisen **28**. 957—60 u. 1022—28. 1/7. u. 15/7.) MEUSSER.

Carl G. Schwalbe, *Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.* 3. *Alkalisches und saures Bleichen.* (Vgl. S. 454.) Das Reduktionsvermögen eines unter Säurezusatz gebleichten Stoffes ist wesentlich höher als das eines alkal. gebleichten Stoffes, so daß anscheinend die Beschleunigung des Bleichvorganges durch Säurezusatz auf Kosten der Stoffqualität erreicht wird.

4. *Einfluß des Salzgehalts auf Bleichgeschwindigkeit.* Bei Chlorkalklsgg. ist der Salzgehalt belanglos. Bei Natriumhypochloritlsg. (7% Stoffkonzentration) wird dagegen der Bleichprozeß durch einen, der elektrolytischen Bleichflüssigkeit entsprechenden Kochsalzgehalt verlangsamt. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1842—44. 28/8. [4/7.] Darmstadt.) HÖHN.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe.* Übersicht über die neuen Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [4] **22**. II. 588—99. Sept.) BUSCH.

Hermann Matthes und **Arno Keehler**, *Über Haarfärbemittel.* 1. SCHAUBs Chicago Hair Dye ist eine Mischung von Pyrogallussäurelsg. mit einer salzsauren Lsg. von Fe- und Cu-Salzen. — 2. C. D. WUNDERLICHS-Nürnberg Haarfärbe-

Digitized by Google

mittel besteht aus 20 ccm einer parfümierten, alkoh. Pyrogallussäurelsg. und 20 ccm einer 10%ig. ammoniakalischen Silbernitratlsg. — 3. Reform-Haarfarbe von M. WALTSGOTT Nachf., Halle a. S., besteht aus 20 ccm einer Lsg. von Pyrogallussäure mit Eisensalzen. — 4. Fluide impérial de JEAN RABOT à Paris besteht aus 25 ccm einer Lsg. von Natriumthiosulfat und Resorcin und 25 ccm einer ca. 9%ig., stark ammoniakalischen Silbernitratlsg. — 5. Nuancin von W. SEEGER in Steglitz enthält je 60 ccm einer alkoh. Natriumthiosulfatlsg. und einer 3%ig., schwach ammoniakalischen Silbernitratlsg. — 6. W. SEEGERs Haarfarbe Nr. 4 enthält 20 ccm einer stark zers. Pyrogallussäurelsg. mit etwas $FeCl_3$ u. 12 ccm einer ammoniakalischen, ca. 14%ig. Silbernitratlsg. — 7. W. SEEGERs verbesserte Haarfarbe Nr. 3b besteht aus 25 ccm einer W., A., Ä., Pyrogallussäure, HCl und Fe, möglicherweise auch eine Zuckerart oder ein Pflanzenextrakt enthaltenden Fl. — 8. HERMANN JANKEs weltberühmter Haarfarbe-Wiederhersteller besteht aus 190 ccm einer parfümierten, Glycerin und A. enthaltenden, 0,65%ig., ammoniakalischen Silbernitratlsg. und 5 ccm einer alkoh. Pyrogallussäurelsg. mit einigen Tropfen Öl. — 9. Amerikanische Haarfarbe von A. Zwerner, Hannover, enthält je 25 ccm einer verd.-alkoh. Pyrogallussäurelsg. und einer stark ammoniakalischen, 1,7%ig. Silbernitratlsg. (Pharmas. Ztg. 53. 600—1. 29/7. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Paul, *Verbesserte Darstellungsmethode des durch Verschmelzen von salzsaurem Salz der Meldolabase mittels Resorcin entstehenden Farbstoffs.* Das Fluorason aus Meldolabase und Resorcin ist in der Bakteriologie verwendbar. Vf. gibt eine ausführliche Vorschrift zur Darst. (Erhitzen von 2,6 g Meldolabase, 1,4 g Anilinsalz und 1,5 g Resorcin in 20—25 ccm Glycerin) und Reinigung. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 1844—45. 28/8. [25/5.] Straßburg.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12e. Nr. 201231 vom 12/8. 1905. [9/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194040 vom 1/7. 1905; vgl. C. 1908. I. 1221.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.* Die Abänderung des durch Patent 194040 geschützten Verf. zur Darst. von Arylthioglykolsäuren besteht darin, daß man die Zers. der Einwirkungsprodd. der Diazoniumsalze auf Thioglykolsäure unter Zusatz von Kupferpulver bei mäßiger Temp. vornimmt. Werden Einwirkungsprodd. der Diazoverbb. auf Thioglykolsäure auf höhere Temperaturen, z. B. nahe dem Kochpunkt des W., erhitzt, so entstehen auch in gewissen Mengen die den angewandten Diazoniumsalzen entsprechenden Phenole; wird aber die Zers. bei einer Temp. von 20—40° in Ggw. von Kupferpulver vorgenommen, so erhält man ausschließlich die Arylthioglykolsäuren. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Phenylthioglykol-o-carbonsäure.*

Kl. 12e. Nr. 201232 vom 4/10. 1905. [9/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194040 vom 1/7. 1905; früheres Zus.-Pat. 201231; s. vorst.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.* Es wurde weiter gefunden, daß es zur Vermeidung von Nebenrkk. bei der Zers. der Einwirkungsprodd. der Diazoniumsalze auf die Thioglykolsäure vorteilhaft ist, die Zers. in alkal. Lsg. auszuführen. Es ist für diese Neuerung

Digitized by Google

des Verf. einerlei, ob die Einwirkungsprodd. durch Kombination der Diazoniumsalze mit der Thioglykolsäure in neutraler, schwach saurer oder alkal. Lsg. dargestellt werden. In den beiden ersten Fällen muß nach erfolgter Kombination das Einwirkungsprod. alkal. gemacht werden. Das in der Patentschrift enthaltene ausführliche Beispiel bezieht sich auf die Darst. von *Phenylthioglykol-o-carbonsäure.*

Kl. 12e. Nr. 201705 vom 28/9. 1905. [9/9. 1908].

Johan Hjalmar Lidholm, Alby, Schweden, *Verfahren zur Darstellung von Di- und Tetrachloracetylen aus Acetylen und Chlor unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels.* Das Verfahren zur Darst. von Di- und Tetrachloracetylen aus *Acetylen* u. *Chlor* unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. durch Belichten mit *Radium-* oder *Röntgenstrahlen* oder mit anderen künstlich erzeugten, chemisch wirksamen Strahlen bewirkt, zu dem Zwecke, die kontinuierliche Herstellung der Chlorverbb. aus unreinen Gasen zu ermöglichen. Für jede konstante Lichtquelle kann man eine Mischung von Acetylen und Chlor mit einem gegen Chlor und Acetylen indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure, herausfinden, die nicht explodiert. Bei einer in dieser Weise bewirkten Chlorierung entstehen je nach dem Mengenverhältnis von Chlor und Acetylen in der Gasmischung *s-Tetrachloräthan* (*Tetrachloracetylen*), *s-Dichloräthylen* (*Dichloracetylen*) und kleine Mengen anderer Additions- und Substitutionsprodd. Wird Chlor im Überschuß verwendet, so werden Tetrachloräthan und kleinere Mengen Dichloräthylen gebildet, wogegen die relative Menge des letzteren Körpers zunimmt, wenn die Chlormenge abnimmt.

Kl. 21b. Nr. 201424 vom 23/3. 1906. [10/9. 1908].

Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung elektrolytisch wirksamer, kittartiger Massen für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischem Elektrolyten.* Das Verf. bezweckt, die Haltbarkeit und Wirksamkeit der im besonderen aus Eisen- u. Nickelhydrat bestehenden wirksamen Massen für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkal. Elektrolyten dadurch möglichst zu erhöhen, daß den Teilchen des Hydrats ein gegenseitiger molekularer Zusammenhalt erteilt wird, und zwar indem dasselbe in Form einer kittartigen Substanz, z. B. dadurch hergestellt wird, daß metallisches Eisen zu einem Eisenhydrat durch Einw. von Luftsauerstoff in Ggw. eines geeigneten Elektrolyten in zweckmäßiger Weise oxydiert wird (rostet). Mittels auf diese Weise hergestellter *kittartiger Hydrate des Nickels und Eisens* werden sodann Späne oder Körner dieser Metalle zu einem leitenden Skelett zusammengebunden, welches zwischen sich und in seinen Poren die wirksame Substanz, auch aus kittartigem Hydrat bestehend, einschließt. Zu dem Zweck werden Späne oder Mehl aus Eisen, bezw. Nickel, ev. mit Schwefel vermischt, in eine perforierte Metallhülse getan u. mit einem Elektrolyten, der bei Ggw. von Sauerstoff die Oxydation der Metalle zu deren Hydraten bewirken kann, z. B. einer *Ammoniumsalzlösung*, ev. mit einem oxydierenden Elektrolyten, z. B. Salpetersäure, versetzt, angefeuchtet u. dann der Oxydation durch die atmosphärische Luft ausgesetzt. Um die Oxydation zu beschleunigen u. die Festigkeit der zu bildenden Hydratmasse zu vermehren, können die Späne oder das Mehl vor der Oxydation mit einem geeigneten elektronegativen Metall (z. B. Kupferamalgam) vermischt oder überzogen werden. Wird der *Rostkitt* nicht in einer umgebenden perforierten Metallhülse, sondern auf einem Drahtnetz od. dgl. erzeugt, so wird er, um seinen Zusammenhang zu wahren, in ein in Alkali beständiges, fl. Bindemittel, z. B. eine Lsg. von Kautschuk in CS_2, von Kollodium in Ä., einer Viscoselsg. oder eine Schellacklsg. eingetränkt.

Digitized by Google

Kl. 21b. Nr. 201709 vom 31/5. 1907. [12/9. 1908].

Carl Schwarzwälder und **Ernst Hummel**, Berlin, *Galvanisches Zink-Kohle-Element.* Um ein Zink-Kohle-Element mit möglichst verringerter Oberfläche der Zinkelektroden zu erhalten, werden diese nun aus Streifen derart hergestellt, daß genügend breite Gasdurchlaßöffnungen zwischen den Streifen frei bleiben, u. daß nur die Kanten der Zinkstreifen der Kohle parallel gegenüberstehen, während alle anderen Teile mit einem Isoliermittel überzogen sind. Die einfachste Ausführungsform besteht darin, daß ein Zinkstreifen wiederholt hin- und hergebogen und mit seinen Kanten frei und parallel der Kohlenelektrode gegenüber gestellt ist. Auf diese Weise wird die Zerstörung des Zinks durch den Elektrolyten bei Stromentnahme auf ein Maß zurückgeführt, welches sich gegenüber den bisherigen Anordnungen dem theoretischen Wert dieses Verbrauches pro Ampère nähert.

Kl. 21b. Nr. 201750 vom 1/8. 1907. [10/9. 1908].

Wilhelm Heym, Berlin, *Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Metallschwammplatten für elektrische Sammler.* Die *negativen Polelektroden*, welche aus schwammförmigem Blei, Zink, Eisen etc. bestehen, verlieren, wenn sie nach der Ladung aus dem Elektrolyten genommen werden, den der Ladung entsprechenden Zustand fast vollständig, indem sie sich oxydieren. Dies wird nun dadurch verhindert, daß den Elektroden nach Auslaugung des event. vorher neutralisierten Formierelektrolyten das anhaftende und eingesogene W. unter Luftabschluß entzogen wird; dies geschieht zweckmäßig durch Trocknen im Vakuum oder in indifferenten Gasen oder Dämpfen oder aber durch Eintauchen in A. oder eine ähnliche, mit W. mischbare und bei niedriger Temp. verdampfende Fl. und darauf folgendes Trocknen an der Luft, wobei keine Oxydation eintritt.

Kl. 21h. Nr. 201222 vom 16/10. 1904. [10/9. 1908].

(Der diesem Pat. zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der franz. Patentanmeldung vom 5/11. 1903 gewährt.)

Rudolf Schnabel, Dresden-Striesen, *Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie.* Bei diesem Verf. zur Erzeugung hoher Temperaturen werden brennende Gase durch den elektrischen Strom überhitzt, u. zwar wird die chemische Energie bis zum Temperaturmaximum in Anspruch genommen u. nur insoweit durch elektrische Energie ergänzt, als zur Erreichung höherer, die Verbrennungsenergie der Gase übersteigender Temperaturen erforderlich ist. Zu dem Zweck bringt man ein Gasgemisch zur Verbrennung und treibt die gebildete Flamme im Augenblick des Entstehens unter Druck durch eine elektrisch erhitzte Zone, so daß der bei der Gasverbrennung erzeugten chemischen Energie elektrische Energie hinzu addiert wird, was durch innige Berührung der verbrennenden Gase mit einer durch den elektrischen Strom hoch erhitzten porösen M., welche einem von zwei zylindrischen Elektroden gebildeten Ringraum ausfüllt, bewirkt wird. Es bildet sich hierbei eine überhitzte Flamme, deren Temperatur annähernd derjenigen der elektrisch erhitzten Zone entspricht. Eine noch höhere Erhitzung der bereits überhitzten Flamme kann noch dadurch erzielt werden, daß man durch dieselbe einen entsprechend starken elektrischen Strom leitet, der die Temperatur der erhitzten Gase noch bedeutend steigert. Es wird hierbei indessen keine Lichtbogenwirkung erzielt, vielmehr bewirkt lediglich der Widerstand, den die erhitzten Gase dem Durchgange des Stromes entgegensetzen, die Steigerung der Temperatur. Es ist deshalb auch zu vermeiden, daß zwischen den stromzuleitenden Elektroden ein aus abgerissenen Teilchen der Elektroden gebildeter Lichtbogen übergeht, da, abgesehen von den damit verbundenen Unzuträglichkeiten, wie rasche Zerstörung der stromzuführenden Teile, unregel-

Digitized by Google

mäßiger Verlauf des Prozesses, Beeinträchtigung des ökonomischen Effekts, es dann ganz unmöglich wäre, eine gleichmäßige Steigerung der Temperatur herbeizuführen. Um das Übergehen von Lichtbogen zu vermeiden, ist es ganz besonders bei Anwendung starker Ströme erforderlich, die Stromrichtung der Flammenströmung entgegen zusetzen, weil der sich eventuell trotzdem zwischen den Elektroden bildende Lichtbogen den Strom von der Flamme ableitet.

Kl. 21h. Nr. 201567 vom 3/7. 1907. [10/9. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der amerikan. Patentanmeldung vom 2/7. 1906 gewährt.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von hitzebeständigen Metallen, wie Wolfram oder anderen Stoffen.* Das Wesen dieses Verf., bei welchem die Erhitzung hitzebeständiger Stoffe durch einen Lichtbogen im Vakuum erfolgt, besteht darin, daß als Lichtbogen der *Quecksilberdampflichtbogen* verwendet wird, für welchen der zu schmelzende oder sonstwie zu behandelnde Stoff die Anode bildet. Die durch Quecksilberlichtbogen hervorgerufene Erhitzung wird hierbei auf die Elektrode konzentriert, wodurch es bei genügender Stromstärke sehr bald gelingt, die hitzebeständigen Stoffe zum Sintern oder selbst zum Schmelzen zu bringen. Die in der Patentschr. gezeichneten zwei Vakuumöfen sind besonders zum *Schmelzen von Wolfram* bestimmt; bei denselben ist die Anode derart von Quecksilber, bezw. Amalgam oder einer anderen bei der Ofentemperatur verdampfenden Legierung umgeben, daß die Anode anfänglich nahezu ganz bedeckt ist und erst allmählich freigelegt wird: hierdurch wird die erhitzende Wrkg. des Lichtbogens auf dieses Ende konzentriert, welches dadurch rasch zum Schmelzen gebracht wird. Wenn das Ende der Anode geschmolzen ist, kann man aus dem Anodenraum allmählich Quecksilber ablassen, wodurch bewirkt wird, daß die erhitzte Zone allmählich abwärts wandert. Die Kathode ist bei Anwendung besonders starker Ströme in einem besonderen, im Inneren des Vakuumofens entfernt von dessen Wänden angeordneten, zweckmäßig aus Quarz, Tonerde oder einem anderen nichtleitenden, hitzebeständigen Stoffe bestehenden Napf enthalten, wodurch verhindert wird, daß der Lichtbogen die aus Glas bestehenden Wände des Ofens berührt, so daß ein Bersten der Glaswände nicht zu befürchten ist.

Kl. 48a. Nr. 201663 vom 6/8. 1907. [12/9. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 183972 vom 3/2. 1905; vgl. C. **1907**. II. 1042.)

Alexander Claßen, Aachen, *Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen auf galvanischem Wege.* Um mit dem Verf. des Hauptpat., Metallndd. von rein schwarzer oder tiefblauer Farbe, im besonderen von Nickel, zu erzeugen, um z. B. Gewehrteile mit einem dunklen, matten Überzug zu versehen, werden die zu überziehenden Gegenstände zunächst poliert, dann wieder entweder durch Eintauchen in ein Säurebad oder mittels des Sandstrahlgebläses mattiert und sodann als Kathoden der Elektrolyse in einem gemäß dem Hauptpat. hergestellten Bade zunächst bei normaler, also z. B. bei der Erzeugung von weißen, glänzenden Nickelüberzügen üblichen Spannung und danach bei sehr schwacher Spannung unterworfen.

Kl. 48a. Nr. 201664 vom 20/8. 1907. [12/9. 1908].

Max Baum, Hanau a/M., *Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder deren Legierungen.* Um auch bei höheren Temperaturen sich nicht oxydierende *Platinüberzüge auf Eisen, Nickel, Kobalt etc.* zu erhalten, schlägt man nach diesem Verf. zunächst eine *Legierung von Platin mit einem der Grundmetalle* elektrolytisch nieder (wegen der Zus.

Digitized by Google

des z. B. *Platinnickel* erzeugenden Bades s. die Patentschrift), glüht den Nd. bei hoher Temp. (etwa 1000°) in reduzierender Atmosphäre (z. B. im Wasserstoffstrom) und bringt darauf mehrmalige elektrolytische Ndd. von reinem Platin unter jedesmaligem Glühen bei hoher Temperatur im Reduktionsmittel auf.

Kl. 48a. Nr. 201665 vom 2/10. 1907. [12/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201664 vom 20/8. 1907; vgl. vorstehend.)

Max Baum, Hanau a/M., *Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt oder Legierungen dieser Metalle.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich mit gleichem Erfolge nun auch in der Weise ausführen, daß man auf dem Grundmetall zuerst elektrolytisch Nickel oder Kobalt u. hierauf Platin niederschlägt, den Gegenstand sodann in einer reduzierenden Gasatmosphäre, z. B. in Wasserstoff, erhitzt und dann weitere elektrolytische Platinüberzüge unter jedesmaligem, nachfolgendem Erhitzen in reduzierendem Gase aufbringt.

Kl. 48a. Nr. 201666 vom 18/10. 1907. [12/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201664 vom 20/8. 1907; vgl. vorstehend.)

Max Baum, Hanau a/M., *Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf schwer schmelzbaren Unedelmetallen.* Das Verf. des Hauptpat. läßt sich nun auch in der Weise ausführen, daß man statt des einmaligen Niederschlagens einer Legierung des Platins mit einem der Grundedelmetalle solche Legierungen mit stufenweise steigendem Gehalt an Patinmetall und abnehmendem Gehalt an Grundmetall und alsdann erst mehrfache Ndd. von reinem Platinmetall elektrolytisch aufbringt unter jedesmaligem Glühen in einer reduzierenden Atmosphäre, wie Wasserstoff.

Kl. 55b. Nr. 201259 vom 5/1. 1907. [8/9. 1908].

Oscar Dietrich, Weißenfels a. S., *Verfahren, die Entstehung der bei der Natronzellstoffabrikation auftretenden üblen Gerüche zu verhüten.* Die genannten üblen Riechstoffe entstehen aus den Eiweißstoffen der pflanzlichen Rohmaterialien unter der Einw. von Alkalien zufolge Oxydation und Schwefelung; das neue Verf. sucht nun die B. dieser Stoffe dadurch zu verhüten, daß bei allen Vorgängen der Fabrikation die Ggw. von Luftsauerstoff vermieden wird, und zwar dadurch, daß in die Fabrikationsapparate *Kohlensäure* oder *Stickstoff* eingeleitet wird.

Kl. 57b. Nr. 201588 vom 11/2. 1906. [8/9. 1908].

Neue photographische Gesellschaft, Akt.-Ges., Steglitz b. Berlin, *Verfahren zum Tonen von Bildern aus höheren Oxyden des Mangans mit organischen Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper zu liefern vermögen.* Bei dem Tonen von Bildern aus höheren Oxyden des Mangans (*Katatypie*) mit organischen Substanzen, die bei der Oxydation farbige Körper liefern, haben bereits die Gebr. Lumière die Intensität der Färbung dadurch variiert, daß sie den zur Färbung verwendeten Körpern (z. B. Anilin) Salzsäure zusetzten; in viel höherem Maße lassen sich nun die Farbtöne variieren, wenn man an Stelle der Salzsäure oder anderer anorganischer SS., organische Säuren (*Essigsäure, Weinsäure*) gegebenenfalls unter Zusatz von gelatinehärtenden Substanzen, wie Chromalaun, und Ausalzmitteln, wie Chlorammonium oder Chlornatrium, um das Abschwimmen des Farbstoffs zu verhindern, verwendet. Eine weitere Variierung der Farbtöne kann auch noch dadurch erzielt werden, daß dem Tonungsbade außer den organischen Farbstoffbildern und den organischen SS. noch Salze der betreffenden oder einer schwächeren S. zugesetzt werden, wodurch die Konzentration der Wasserstoffionen

Digitized by Google

wesentlich verändert wird; zu gleichem Zweck können auch Gemische von solchen Salzen, welche oxydierend wirken, dem Tonungsbade zugesetzt werden. Eine weitere Farbenveränderung der getonten Bilder kann auch noch durch eine Nachbehandlung der erhaltenen Bilder mit Ammoniak oder mit diesem und Oxydationsmitteln erzielt werden.

Bibliographie.

Abhandlungen aus dem Institut von **E. Beckmann**, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig. Band I (Sept. 1905—Dez. 1906). Leipzig 1908. gr. 8. 196 SS. Mark 5.

Andés, L. E., Cocosbutter u. andere Kunstspeisefette. Wien 1908. 8. mit 37 Figuren. Mark 4.

— Celluloid und seine Verarbeitung. Wien 1908. 8. mit 69 Figuren. Mark 6.

Beard, J. T., Mine Gases and Explosions. New-York 1908. 8. cloth. Mark 13,50.

Benrath, A., Versuch einer Bewertung chemischer Theorien. Heidelberg 1908. 8. 63 SS. Mark 1,20.

Beringer, C., and **J. J.**, Textbook of Assaying. 11. edition. London 1908. 8. 472 pg. cloth. Mark 10,80.

Blanchard, A. A., Synthetic Inorganic Chemistry, arranged for First-year College Students. New-York 1908. 12. 97 pg. cloth. Mark 5.

Brode, J., Physikalische Chemie. Hannover 1908. kl. 8. Mark 2,20.

Caro, N., Die Stickstofffrage in Deutschland. 2. Auflage. Berlin 1908. 8. 64 SS. mit 62 Figuren. Mark 1,80.

Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 5., neubearbeitete Auflage, unter Mitwirkung von **B. Cloeren**. Berlin 1908. 8. XII und 336 SS. mit 2 Tafeln und 54 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Desinfektion. Intern. Monatsschrift. Herausgeber: FLÜGGE, GAFFKY u. a. Schriftleiter: **Lentz** u. **Lockemann**. Berlin. 8. — Jahrgang I: 1908—1909 (12 Hefte). Mark 10.

Dierbach, R., Der Betriebschemiker. Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. 2., verbesserte Auflage. Berlin 1908. gr. 8. XII u. 340 SS. mit 117 Figuren. Leinenband. Mark 8.

Dittrich, M., Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften. (3 Teile.) II: Quantitative Analyse. Heidelberg 1908. 8. 164 SS. mit 20 Figuren. Leinenband. Mark 4.

I: Qualitative Analyse. 1906. 224 SS. mit 11 Fig. Leinenband. Mark 5.

Donath, E., und **Gröger, A.**, Kurzgefaßtes Lehrbuch der Spiritusfabrikation. Wien 1908. Lex. 8. 281 SS. mit 93 Figuren. Mark 8.

Duckwall, E. W., Canning and Preserving of Food Products, with bacteriological Technique. New-York 1907. 8. cloth. Mark 22,50.

Elster, J., und **Geitel, H.**, Über die Radioaktivität der Erdsubstanz u. ihre mögliche Beziehung zur Erdwärme. Wolfenbüttel 1908. 8. 34 SS. mit Figuren. Mark 1,80.

Fischer, A., Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Stuttgart 1908. gr. 8. 204 SS. mit 41 Figuren. Mark 9,40.

Grossmann, J., Ammonia and its Compounds. New-York 1908. 12. cloth. Mark 6,50.

Digitized by Google

Haskins, H. D., and **Mac Leod, J. J. R.**, Organic Chemistry, including certain portions of Physical Chemistry. New-York 1906. 12. with figures. cloth. Mark 9,50.

Holleman, A. F., Leerboek der Chemie. 4. druk. Deel II: Organische Chemie. Groningen 1907. 8. 659 pg. Gebunden. Mark 14.

Holley, C. D., and **Ladd, E. F.**, Analysis of Mixed Paints, Colour Pigments and Varnishes. New-York 1908. 8. 247 pg. cloth. Mark 11.

Jones, H. C., Conductivity and Viscosity in Mixed Solvents. Washington 1907. roy 8. 240 pg. with 103 figures. Mark 10.

Jurisch, K. W., Salpeter und sein Ersatz. Leipzig 1908. gr. 8. 384 SS. mit 45 Figuren. Mark 10.

King, J. B. S., Practical Observations upon the Chemistry of Food and Dietetics. 2., enlarged edition. Philadelphia 1907. 8. cloth. Mark 5,40.

Koning, C. J., Biologische und biochemische Studien über Milch. Aus dem Niederländischen übersetzt von **J. Kaufmann**. Heft 2: Die Enzyme. Leipzig 1908. gr. 8. 102 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2.

Lauber, E., Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. Supplementband II: Jahresbericht über die Fortschritte des Zeugdrucks u. verwandter Industrien, herausgegeben von **A. Sansone**. Jahrgang I. Lieferung 1. Leipzig 1908. gr. 8. 32 SS. mit Mustern und Figuren. Mark 2.

Praktisches Handbuch des Zeugdrucks, 3 Bände (4. u. 7. Aufl.) und Suplementband. I. 1901—1905. mit Mustern u. Fig. Halbfranzband. Mark 95.

Low, A. H., Technical Methods of Ore Analysis. 3. edition, enlarged. New-York 1908. 8. cloth. Mark 14.

Maire, F., Modern Pigments and their Vehicles. New-York 1908. 8. 277 pg. cloth. Mark 9.

Miller, E. H., Quantitative Analysis for Mining Engineers. 2. edition. New-York 1908. 8. cloth. Mark 7,50.

Norden, K., Elektrolytische Zähler. Halle 1908. gr. 8. 166 SS. mit 150 Figuren. Mark 9.

Osborne, T. B., The Proteins of the Wheat Kernels. Washington 1907. 8. 119 SS. Mark 3,50.

Ostwald, Wo., Über die Lichtempfindlichkeit tierischer Oxydasen und über die Beziehungen dieser Eigenschaft zu den Erscheinungen des tierischen Phototropismus. Leipzig 1908. 8. 130 SS.

Palmer, J., Practical Textbook of Chemistry. New-York 1907. 12. cloth. Mark 5.

Rieger, A., Über das Verhalten der künstlichen Düngemittel u. den Verlust, den sie durch Auswaschen in den Untergrund erleiden. Rostock 1908. 8. 129 SS. Mark 2,40.

Robertson, F. D. S., Practical Agricultural Chemistry. Chicago 1907. 8. cloth. Mark 10.

Smith, E. F., Quantitative Elektroanalyse. Mit Anhang über organische Elementaranalyse auf elektrischem Wege. Deutsche Ausgabe, nach der 4. Amerikanischen Auflage von **A. Stähler**. Leipzig 1908. gr. 8. 346 SS. mit 43 Figuren. geb. Mark 8.

Smits, A., De Chemie in hare oude en nieuwe banen. Delft 1907. 8. 34 pg. Mark 1,60.

Standage, H. C., Agglutinants of all kinds for all purposes. New-York 1907. 12. cloth. Mark 15.

Schluß der Redaktion: den 7. September 1908.

Digitized by Google

Marino, L. 1009.
Matthes, H. 1069.
Mauricheau-Beaupré 1069.
Mewes, R. 1068.
Miers, H. A. 1008.
Modeen, H. 1058.
Morelli, E. 1019.
Morgenstern, O. 1037.
Moßler, G. 1015. 1016.
Müller, F. 1022.
Nasini, R. 1065.
Nazari, V. 1060.
Neue photographische Gesellschaft 1074.
Norton, J. H. 1059.
Nya Ackumulator Aktiebolaget Jungner 1071.
Oehler, E. 1011.
Ozorovitz, H. 1024.
Ozorovits, N. 1022.
Paul, E. 1070.
Pedrina, S. 1010.
Pelacani, L. 1064.
Pellini, P. 1010.
Pelloux, A. 1061.
Pflüger, A. 1007.
Pigorini, L. 1052.
Plehn, B. 1053.
Pouchon, M. 1005.
Pringal, E. 1006.
Pritze, M. 1013.
Radulescu, D. 1032.
Rainer, J. 1028.
Randolph, C. P. 1040. 1042.
Rây, P. Ch. 1012.
Rebenstorff, H. 1008.
Reichard, A. 1067.
Reichenheim, O. 1006.
Renshaw, R. R. 1026.
Reverdin, F. 1069.
Richardson, W. D. 1054.
Ritz, W. 1008.
Rodolico, L. 1052.
Rolet, A. 1055.
Ronchèse, A. 1068.
Rosenheim, A. 1013.
Runge, P. 1058.
Sante de Grazia 1060.
Schaumann, H. 1056.
Schenck, R. 1009.
Schering, H. 1005.
Schmidt, H. W. 1007.
Schnabel, R. 1072.
Schrötter, H. 1016.
Schuyten, M. C. 1010.
Schwalbe, C. G. 1069.
Schwarzwälder, C. 1072.
Senderens, J. B. 1016.
Shaffer, Ph. A. 1055.
Silbermann, T. 1022. 1024.
Skraup, Z. H. 1046.
Sommerlad, H. 1008.
Stahl, A. F. 1059.
Stark, J. 1008.
Steinkopf, W. 1019.
Steubing, W. 1008.
Stroman, A. 1008.
Sutton, J. R. 1061.
Taboury, F. 1018.
Uzel, H. 1061.
Van Deventer, W. 1060.
Van Slyke, L. L. 1053.
Variot, G. 1050.
Verschoyle, W. D. 1002.
Volcy-Boucher 1048.
Votruba, K. 1065.
de Vries, J. J. O. 1049.
Wada, T. 1063.
Weigelin, G. 1069.
Weitzenböck, R. 1016.
Weston, F. E. 1012.
Wheeler, H. L. 1044. 1045.
Willstätter, R. 1022.
Wilsmore, N. Th. M. 1018.
Winckel, M. 1058.
Wolf, Ch. G. L. 1055.
Wulf, M. Th. 1001.
Wulff, G. 1003.
Zeisel, S. 1017.
Zernik, F. 1058.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 10. September 1908.

12 m. T. 12690. **Bariumnitrat**, Verfahren zur Herstellung von — und Strontiumnitrat. Traine & Heilmers, Cöln. 2/1. 1908.

12 p. C. 13377. **C-C-Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von — aus den entsprechenden Dialkylmalonylguanidinen; Zus. z. Pat. 189076. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin. 7/2. 1905.

12 q. C. 16177. **1. 2-Aminonaphtolsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von unmittelbar zur Farbstoffbildung geeigneten Diazolösungen der —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 2/11. 1907.

12 q. F. 23694. **Lecithin**, Verfahren zur Gewinnung eines lecithinreichen Präparats bezw. von —, fettem Öl und Cholesterin. C. Alfred Fischer, Berlin, Dr. Josef Habermann und Dr. Richard Ehrenfeld, Brünn. 28/5. 1907.

17 c. St. 12945. **Kältemischungen**, Verfahren zur Erzeugung homogener fester —; Zus. z. Pat. 201145. Richard Stetefeld, Pankow-Berlin. 11/4. 1908.

21 b. S. 21350. **Element**, galvanisches, nach Erwärmen wirksames —. Jon Spiliotopol, Bukarest. 8/7. 1905.

21 f. R. 25359. **Metallglühfäden**, Verfahren zur Herstellung von —. Ernst Ruhstrat, Göttingen. 6/11. 1907.

22 a. C. 14408. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 27/2. 1906.

22 b. B. 47281. **Rote Wollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/8. 1907.

22 b. F. 24584. **Blaue Farbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 39/11. 1907.

22 d. G. 26891. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger — der Anthracenreihe; Zus. z. Anm. G. 25974. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel. 17/2. 1908.

22 d. G. 26892. **Küpenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger —; Zus. z. Anm. G. 25974. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 17/2. 1908.

38 h. M. 29597. **Holz**, Verfahren zur Imprägnierung von — und anderen Faserstoffen. Ernst Marmetschke u. Heinrich Brüning, Schöpfurth b. Eberswalde. 17/4. 1906.

Klasse:

40 a. I. 10145. **Verhütten von Schwefelerzen**, Verfahren zum — (Zinkblende, Bleiglanz u. dgl.) durch Ausfällen des Metalls aus den in einer Schmelze gelösten Erzen mittels Eisens, Mangans o. dgl. Imbert Proceß Company, Borough of Manhattan, City of New York. 16/8. 1907.

40 a. I. 10149. **Zink**, Verfahren zur Gewinnung von — durch Fällen desselben mittels Metalle aus schmelzflüssigen Lösungsbädern für das Erz, die aus einem Gemenge von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Fällungsmetalls oder -Metallgemisches gebildet sind. Imbert Proceß Company, Borough of Manhattan, City of New York. 17/8. 1907.

14. September 1908.

12 h. T. 11348. **Oxydationsmittel**, Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von —, wie Hypochloriten, Chloraten, Bromaten u. dgl. Gustav Thiele, Charlottenburg. 10/7. 1906.

12 k. C. 15969. **Calciumcyanamid**, Verfahren zur Herstellung eines beständigen —. Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 14/8. 1907.

12 o. B. 39212. **Benzanthron**, Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten des — und seiner Derivate; Zus. z. Pat. 176018. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/2. 1905.

12 o. S. 23598. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von — aus Pinenhaloidhydraten durch Erhitzen mit basisch wirkenden Stoffen und einem Phenol. Dr. Alada Skita, Karlsruhe. 29/10. 1906

12 q. A. 15200. **p-Aminephenol**, Verfahren zur Herstellung von — und dessen N-alkylierten Derivaten. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin. 30/12. 1907.

12 q. B. 48808. **2-p-Nitrosophenylaminonaphtalin-6.8-disulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/11. 1907.

22 b. F. 25067. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4/3. 1908.

22 c. C. 16071. **Gallocyaninreihe**, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der —. Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel. 23/9. 1907.

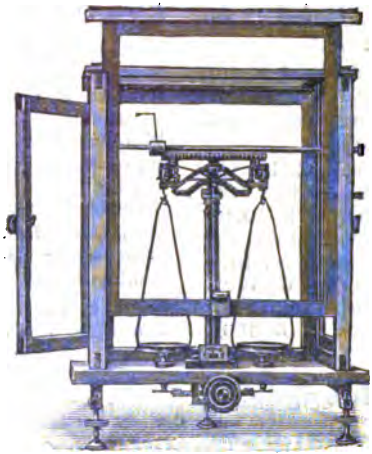
22 d. R. 25156. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. B. Rassow, Leipzig. 25/9. 1907.

Digitized by Google

F. Sartorius, Göttingen.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftl. Instrumente

von F. Sartorius, A. Becker u. Ludwig Tesdorpf.



Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Analysenwagen
nur eigener bewährtester Konstruktion. Man verlange ausdrücklich Original - Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien Oesterreich-Ungarn usw.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel. Diplome d'honneur und Preis 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.
PARIS: Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franko. [226]

Vertreter in allen Ländern.

Deutsch-Österreichische Mannesmannröhrenwerke Düsseldorf

liefern **schmiedeeiserne Transportfässer**

für alle in Betracht kommenden Verwendungszwecke. Unsere Fässer **haben hohle Roll- und Endreifen**, infolgedessen bei gleicher Stabilität

leichteres Gewicht

wie die Fässer mit Massiv- und Profilreifen. [260]

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Das D. R. P. 157171

„Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen"

ist zu verkaufen oder im Lizenzwege an inländische Fabrikanten zu vergeben. [273]

Anfragen werden weitergegeben durch **Otto Siedentopf, Berlin SW. 68, Friedrichstr. 231**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Digitized by Google

Nr. 13. S. 1077—1144.

Chemisches Zentralblatt.

1908. Bd. 2. 30. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse.**

Stellvertr. Redakteur: Dr. **L. Bloch.**

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. C. BRAHM in Charlottenburg. — Dr. O. BRILL in London. — Dr. H. BUSCH in Berlin. — Prof. Dr. M. DITTRICH in Heidelberg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. A. FRANZ in Pankow b. Berlin. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Dr. A. HEIDUSCHKA in München. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in Göttingen. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Prof. Dr. W. LÖB in Berlin. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Augustenberg. — Prof. Dr. J. MEISENHEIMER in Berlin. — Dr. A. MEUSSER in Friedenau b. Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. P. RONA in Berlin. — Prof. Dr. W. A. ROTH in Greifswald. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Stettin. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Friedenau. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

79. Jahrgang (5. Folge. 12. Jahrgang) 1908. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lentz (E. A.), Rückflußkühler 1077.
Vigreux (H.), Saugkühler 1077. — Saug- und Wiedergewinnungskühler 1077.
Stoltzenberg (H.), Sicherheitsventil 1077.
Carliczek, Glühofen für Schmelztiegel 1078.
Thiem, Luftgas für Laboratoriumszwecke, Benoidgasapp. 1078.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rankin (D. J.), Potentielle Energie der Elemente 1078. 1079.
Matignon (C.), Reaktionen in monovarianten Systemen 1079.
Doelter (C.), Dissoziation im festen Zustande 1079.
Haigh (E.), Druck, Volumen u. Temp. 1079.
Trevor (J. E.), Osmot. Druck 1080.
Pauli (W.) und Handovsky (H.), Kolloide. Salzionenverbb. mit amphoterem Eiweiß 1080.
Guillaume (E.), Phänomen von Bose und Berührungselektrizität 1080.
Bestelmeyer (A.), Positive Elektronen? 1080.
Le Blanc (M.), Ammoniakzers. durch stille elektr. Entladung 1081.
Holm (R.), Geschichtete positive Glimmlichtsäule 1081.
Bancroft (W. D.), Elektrochemie des Lichtes 1081.
Turrentine (J. W.), Umgekehrte Elektrolyse 1081.
Byk (A.), Photochemische Prozesse 1082.
Luther (R.), Photochemische Rkk. 1082.
Stobbe (H.), Photochemie organ. Verbb. 1082.
Schaum, Photochemie u. Photographie 1083.
Scheffer (W.), Photographische Schichten 1083.
Trivelli (A. P. H.), Solarisationsphänomen und Eigenschaften des latenten Bildes 1083.
von Hübl (A.), Farbenphotographie 1084.
Wiesner (J.), Photochemische Lichtmessungen

Digitized by Google

zur Ermittlung des Lichtgenusses der Pflanzen 1084.
Trautz (M.), Chemilumineszenz 1084.
Lorentz (H. A.), Strahlungstheorie 1084.
Debierne (A.), Radioaktivität 1084.
Eve (A. S.), Sek. γ-Strahlen, die durch γ-Strahlen des Radium C erzeugt werden 1084.
Erfle (H.), Brechung und Absorption des Lichtes in absorbierenden Medien 1085.
Beckmann (E.), Liesche (O.) u. Klopfer (Th.), Fehler der ebullioskopischen Verff. und Verss. 1085.
Richmond (H. D.), Wasserdampfdestillation. Ameisensäure und Essigsäure 1087.
Schlesinger (H. I.), Katalyse der Iminoäther 1087.

Anorganische Chemie.

Erdmann (H.), Thiozonide 1087.
Nasini (R.) und Levi (M. G.), Ozonisierung der Luft durch Salze und Emanation des Ra 1090.
Löb (W.), Einw. der stillen Entladung auf feuchten N und feuchtes NO 1090.
Woltereck (H. C.), Dissoziationstemp. des NH_3 und CO 1090.
Onnes (H. K.), Flüss. Helium 1091.
Lorentz (H. A.), Verflüss. des Heliums 1091.
Rohland (P.), Löslichkeitsänderung und Hydratationsgeschwindigkeit des $CaSO_4$ 1091.
Oechsner de Coninck (W.) u. Arzalier (L.), Einw. löslicher Körper auf unlösliche 1092.
Brügelmann (G.), Krystallisation der alkal. Erden, insbesondere des Kalks, aus ihren Nitraten 1092.
Ducelliez (F.), Einw. von $AsCl_3$ und As auf Co 1092.
Vigouroux (E.), Einw. von $AsCl_3$ auf Ni und Nickelarsenide 1093.
Boltwood (B.), Lebensdauer des Ra 1093.
Rutherford (E.), Radiumemanation. Volumen 1093.
Rutherford (E.) u. Royds (T.), Spektrum der Radiumemanation 1094.
Biltz (W.), Schmelzen einiger Sulfide 1094.
v. Lepkowski (W.), Abkühlungsgeschwindigkeit u. Zus. gesättigter Mischkrystalle 1095.
Chauvenet (E.), Legierung von Th u. Ni 1095.

Organische Chemie.

Henry (L.), Methylierung bei den Äthylenderivaten im Hinblick auf die Flüchtigkeit 1096.
François (M.), Darst. des Methylamin 1096.
Tschelinzew (W.), Gegenseitige Umwandlung der Magnesium-Ammonium und Magnesiumoxonium-Komplexverbb. 1096.
Tanatar (S.) und Kurowski (E.), Acetylacetonate der Metalle der II. Gruppe 1096.
Mc Crea (R. H.), Isomerie des Acetessigesters 1097.
Yoshimoto (S.), Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd 1097.
Fouard (E.), Eigenschaften der Stärke und kolloidale Form 1098.
Thiel (A.), Phenolcarbon- und Phenolsulfosäuren 1098.
Ipatjew (W.), Katalytische Rkk. bei hohen Tempp. und Drucken. Hydrogenisation des Benzaldehyds und des Benzylalkohols in Ggw. von Eisen 1098. — Hydrogenisation von aromat. Aminen und Chinolin in Ggw. von Nickeloxyd 1098. — Zers. von Alkoholen in Ggw. von Metalloxyden 1098. — Katalytische Zers. der Säuren 1098.
Ipatjew (W.), Jakowlew (W.) u. Rakitin (K.), Katalytische Rkk. bei hohen Tempp. und Drucken. Hydrogenisation von Anthracen u. Phenanthren in Ggw. von Nickeloxyd 1098.
Ipatjew (W.) u. Philipow (O.), Katalytische Rkk. bei hohen Tempp. u. Drucken. Hydrogenisation aromat. Äther, Ester und SS. in Ggw. von Nickeloxyd 1098.
Eijkman (J. F.), Aromatische Säuren 1100.
Cousin (H.) u. Hérissey (H.), Oxydation des Isoeugenols. Dehydrodiisoeugenol 1101.
Francesconi (L.) und Cusmano (G.), Gefärbte Halogenhydrine ungesättigter Ketone der aromat. Reihe 1101.
Padoa (M.) u. Fabris (U.), Gleichgew. der Hydrogenation 1103.
Freylon (G.), Spaltung racem. Amine mit Camphoramsäuren 1104.
Brandl (J.) u. Mayr (E.), Sapotoxin und Sapogenin von Agrostemma Githago 1104.
Johnson (T. B.), Storey (W. E.) und Mc Collum (E. V.), Pyrimidine: Kaliumthiocyanat u. Imidchloride 1105.
Baudisch (O.), Bindung des S im Keratin 1107.

Physiologische Chemie.

Camo (J.), Oleanderöl 1108.
Tsujimoto (M.), Japanisches Teeöl 1108.
Malvezin (Ph.) u. Saunier, Farbe der roten Trauben 1108.
Goris (A.), Colanuß; krystallisiertes Colanin 1109.
de Vevey (S. A.), Euphorbia Peplus L. 1109.
Lubimenko (W.), Entwicklung von Früchten und Samen 1109.
Bottazzi (F.), Ausflußzeit des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere 1110. — Proteinstickstoffgehalt im Blutserum 1110.
Bottazzi (F.), Buglia (G.) und Jappelli (A.), Elektrische Leitfähigkeit, Viscosität und Oberflächenspannung von Blutserum während der Dialyse 1110.
Verda (A.), Antikörper, Cytotoxine und Serumrkk. 1111.
Wohlgemuth (J.), Hämolysin im menschlichen Pankreassaft 1111.
v. Liebermann (L.) u. v. Fenyvessy (B.), Seifenartige Verbb. als Komplemente 1111. — Immunkörper hämatolytischer Immunsera 1111.
v. Liebermann (L.), Hämagglutination und Hämolyse 1112.
Krummacher (O.), Fleisch- und Eiweißharn des Hundes 1112.

Digitized by Google

Suwa (A.), Extraktstoffe des Fischfleisches 1112.
Lombroso, Lipase des Darmsekretes 1113.
Snyder (Ch. D.), Temperaturkoeff. physiologischer Prozesse 1113.
Van Herwerden (M.), Magenverdauung der Fische 1113.
London (E. S.) und Polowzowa (W. W.), Verdauung und Resorption der Kohlehydrate im Magendarmkanal des Hundes 1114.
London (E. S.) und Wersilowa (M. A.), Spaltung emulgierter Fette im Magendarmkanal des Hundes 1114.
Hildebrandt (H.), Phenanthren und Hydroderivate 1115. — Chinatoxine 1115.
Führer (H.), Curare. Wrkg. des Methylgrüns 1116. — Best. des synthetischen Muscarins auf physiologischem Wege 1116.
Cloetta (M.), Einfluß der chronischen Digitalisbehandlung auf das Herz 1117.
v. Wyss (H.), Bromsalze im Organismus 1117.
Diesselhorst (G.), Bleiausscheidung nach Gebrauch von Plumbum aceticum 1117.
Rübsamen (W.), Gewöhnung an Morphin 1118.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emmerling (O.), Erreger der schleimigen Gärung 1118. — Vergärung von Calciumtartrat 1119.
Pringsheim (H.), Pilzdesamidase 1119.
Sittler (P.), Bakteriologie des Säuglingsdarmes 1119.
de Kruyff (E.), Myxococcus javanensis sp. n. 1119.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riemer, Fleischvergiftung nach Leberwurst 1120.
Klotz (M.), Bakteriologie des Yoghurts 1120.
Shutt (F. T.) u. Charron (A. T.), Süßrahmbutter 1120.
Rosenstiehl (A.), Weinbereitung durch Gärung steriler Moste 1120. — Hefen und Traubensorten bei der B. der Buketts der Weine 1121.
Breteau (P.), Arsengehalt der Weine von solchen Weinstöcken, welche mit Arsenverbb. behandelt worden sind 1121.

Pharmazeutische Chemie.

Overlach (M.), Allophansäure und Heilmittel 1121.
Runge (P.), Wasseraufnahmefähige Vaselinesalben 1121.
Cousin, Pyrojodon 1121.
Frerichs (G.), Pyrenoltabletten und Eglatolkapseln 1121. — Indoform 1122.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Sabromin, dibrombehensaures Calcium 1122.
Balland, Aleuritkörner 1122.

Analytische Chemie.

Frings junior (H.), App. zur schnellen Best. von S. und A. in der gleichen Flüssigkeitsmenge 1122.
Schmidt (J.), Destillierapp. mit Luftkühlung für Stickstoffbestst. 1122.
Kober (Ph. A.), App. zur quant. Verflüchtigung von NH_3 1122.
Kallab (F. V.), Physikal. Farbenanalyse 1123.
Acree (S. F.), Indicatorentheorie 1123.
Stieglitz (J.), Indicatorentheorie 1124.
Dhuique-Mayer (F.), Analyse einer Lsg., enthaltend ein Gemisch von Sulfiden, Sulfhydraten, Polysulfiden u. Thiosulfaten 1124.
Kohn (M.), Best. des Halogens in $HgCl_2$ u. $HgBr_2$ 1125.
Cohen (E.), Elektroanalytische Best. des Sb 1125.
Pozzi-Escot (M. E.), Trennung der Metallbasen 1125.
Autenrieth (W.), Best. des K in Silicaten 1125.
Drushel (W. A.), Kobaltinitritmethode zur Best. des K in Böden 1126.
Moore (E. P.) u. Bain (J. W.), Verlust an C während der Lösung von Stahl in Kaliumkupferchlorid 1126.
Coblentz (V.) u. May (O. B.), Goldchloridchlornatrium 1126.
v. Genersich (W.), Best. von Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure in Nahrungs- u. Genußmitteln 1127.
v. Fillinger (F.), Nachweis von Formaldehyd 1127. — Al in Berührung mit Milch 1128.
v. Liebermann (L.), Nachw. von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyd 1128.
Lifschütz (J.), Spektralrk. auf Oleinsäure 1128.
Repiton (F.), Jodometr. Best. der Harnsäure 1129.
Bougault (J.), Best. einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure 1129.
Halphen (G.), Benzoesäure und ihr Nachw. in der Butter 1129.
Funk (C.), Best. des Harnzuckers 1130.
Herman (M.), Ferensischer Nachw. von Stärkemehl mit polaris. Licht 1130.
Browne (C. A.), Amerik. Honige 1130.
Young (W. J.), Honigpollen 1131.
Renner (M.), Backfähigkeit der Mehle 1132.
Mc Lellan (B. G.), Best. des Fettes in eingetrockneter Milch 1132.
Milchwirtschaftliche Zentralstelle für Mecklenburg Schwerin zu Güstrow, Fettbest. in der Butter 1132.
Schoonjans (A.), Best. des Wassers in der Butter 1132.
Heike, Nebenerzeugnisse der Gärung u. ihre Erkennung im Branntwein 1132.
Pozzi-Escot (M. E.), Best. der fixen und flüchtigen SS. im Wein 1133.
Race (J.), Bieranalyse 1133. — Best. von Alkohol und Extrakt in geistigen Getränken mit Hilfe des Refraktometers 1133.
Spaeth (E.), Gewürze u. deren Beurteilung 1134.
Rosenthaler (L.), Eisenchloridrk. der Nelken 1134.

Digitized by Google

Miller (O.) u. Smirnow (L), Oxydation des Indigotins durch $KMnO_4$ 1134.
Rusting (N.), Best. des Hydrastins im Hydrastisfluidextrakt 1134.
Paessler (J.) u. Veit (Th.), Löslichkeit von Gerbeextrakten 1135.
Kissling (R.), Leuchterdöle 1135.

Technische Chemie.

Bunte (K.), Retortenöfen u. deren Kontrolle 1136.
Fehrmann (K.), Wärmeausnutzung in Kartoffeltrocknungsapp. 1136.
Lindley (W. H.), Wasserversorgung größerer Städte 1136.
Schönherr (O.), Oxydation des N der Luft 1136.
Stern (E.), Mikrographische Zementuntersuchung 1137.
Hannack (G.), Magnetstahl 1137.
Bogojawlensky (A.) und Humnicki (V.), Raffinieren von Rohspiritus 1137.
Unger (A. W.), Farbige Reproduktion 1138.
Lumière (A.), Lumière (L.) u. Seyewetz (A.), Anwendung des Ammoniumthiosulfats oder eines Gemisches von Natriumthiosulfat mit einem Ammoniumsalz zum Fixieren von Platten und photographischen Papieren 1138. — Unlöslichmachung der Gelatine durch Formaldehyd 1138.
Haller (R.), Tote Baumwolle 1138.
Chaplet (A.), Industrie der künstlichen Seide aus ammoniakal. Kupferlagg. 1139.
Lauret (A.), Selbsttätige Carburation 1139.
de Vries (E.), Schieß- und Sprengstoffindustrie 1139.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Erzeugung beständiger, langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasrkk. 1139*.
Rinman (E. L.), Pulvriges Tonerdehydrat 1140*.
Kunheim & Co., Thoriumsulfid 1140*.
Wernecke (E.), Stetig arbeitender Destillationsapp. 1140*.
Basset (L.), Zweiflüssigkeitselement 1141*.
Heinrich (R. O.), Normalelement in H-Form 1141*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Gelb, gelbbraun bis orange färbende Schwefelfarbstoffe 1141*. 1142*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Pankreaspräparat für die Diabetesbehandlung 1142*.
Crumière (E.), Blätter, Bänder oder Häutchen aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak 1142*.
Usine genevoise de dégrossissage d'or, Elektrolytische Zelle für Metallgewinnung 1143*.
Reid (J. H.), Elektrometallurgische Verarbeitung von Erzen 1143*.

Bibliographie 1143.

Namenregister.

Acree, S. F. 1123.
Arsalier, L. 1092.
Autenrieth, W. 1125.
Badische Anilin- & Soda-Fabrik 1139.
Bain, J. W. 1126.
Balland 1122.
Bancroft, W. D. 1081.
Basset, L. 1141.
Baudisch, O. 1107.
Beckmann, E. 1085.
Bestelmeyer, A. 1080.
Biltz, W. 1094.
Bogojawlensky, A. 1137.
Boltwood, B. 1093.
Bottazzi, F. 1110.
Bougault, J. 1129.
Brandl, J. 1104.
Breteau, P. 1121.
Browne, C. A. 1130.
Brügelmann, G. 1092.
Buglia, G. 1110.
Bunte, K. 1136.
Byk, A. 1082.
Camo, J. 1108.
Carliczek 1078.
Chaplet, A. 1139.
Charron, A. T. 1120.
Chauvenet, E. 1095.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 1142.
Cloetta, M. 1117.
Coblentz, V. 1126.
Cohen, E. 1125.
Cousin 1121.
Cousin, H. 1101.
Crumière, E. 1142.
Cusmano, G. 1101.
Debierne, A. 1084.
Dhuique-Mayer, F. 1124.
Diesselhorst, G. 1117.
Doelter, C. 1079.
Drushel, W. A. 1126.
Ducelliez, F. 1092.
Eijkman, J. F. 1100.
Emmerling, O. 1118. 1119.
Erdmann, H. 1087.
Erfle, H. 1085.
Eve, A. S. 1084.
Fabris, U. 1103.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1122. 1141. 1142.
Fehrmann, K. 1136.
v. Fenyvessy, B. 1111.
v. Fillinger, F. 1127. 1128.
Fouard, E. 1098.
Francesconi, L. 1101.
François, M. 1096.
Frerichs, G. 1121. 1122.
Freylon, G. 1104.
Frings junior, H. 1122.
Führer, H. 1116.
Funk, C. 1130.
v. Generzich, W. 1127.
Goris, A. 1109.
Guillaume, E. 1080.
Haigh, E. 1079.
Haller, R. 1138.
Halphen, G. 1129.
Handovsky, H. 1080.
Hannack, G. 1137.
Heike 1132.
Heinrich, R. O. 1141.
Henry, L. 1096.
Hérissey, H. 1101.
Herman, M. 1130.
Hildebrandt, H. 1115.
Holm, R. 1081.
von Hübl, A. 1084.
Humnicki, V. 1137.
Ipatjew, W. 1098. 1099.
Jakowlew, W. 1098.
Jappelli, A. 1110.
Johnson, T. B. 1105.
Kallab, F. V. 1123.
Kissling, R. 1135.
Klopfer, Th. 1085.
Klotz, M. 1120.
Kober, Ph. A. 1122.
Kohn, M. 1125.
Krummacher, O. 1112.
de Kruyff, E. 1119.
Kunheim & Co. 1140.
Kurowski, E. 1096.
Lauret, A. 1139.
Le Blanc, M. 1081.
v. Lepkowski, W. 1095.
Levi, M. G. 1090.
v. Liebermann, L. 1111. 1112. 1128.
Liesche, O. 1085.
Lifschütz, J. 1128.
Lindley, W. H. 1136.
Löb, W. 1090.
Lombroso 1113.
London, E. S. 1114.
Lorentz, H. A. 1084. 1091.
Lubimenko, W. 1109.
Lumière, A. 1138.
Lumière, L. 1138.

Digitized by Google

Chemisches Zentralblatt.

1908 Band II. **Nr. 13.** **30. September.**

Apparate.

Offener Rückflußkühler. Dieser der Firma E. A. LENTZ, Berlin N 24, Gr. Hamburgerstr. 2, geschützte *Kühler* hat, vgl. Fig. 34, ein besonderes vom Dampfrohr getrenntes Abflußrohr für das Kondensat. Weiter ist der von der Kühlflüssigkeit durchströmte Behälter haubenförmig gestaltet, wodurch das Kondensat vom Dampfrohr ferngehalten und durch Herabrieseln an den Wandungen der Haube dem Rücklaufrohr zugeleitet, außerdem die Kühlfläche vergrößert wird. — Der Kühler wird aus Glas, Metall o. dgl. hergestellt, auch mit gesteigerter Wirkung, so daß ein einziges Mantelgefäß mehrere Kühlhauben in ähnlicher Anordnung enthält. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 392—93. 15/8.) BLOCH.

Henri Vigreux, *Neuer Saugkühler.* Der Kühler (Fig. 35) besteht aus einer gläsernen, mit Spitzen u. Wülsten versehenen Röhre *B*, die sich in einem von k. W. durchströmten Kühlrohr befindet. Dieses Kühlrohr trägt an seinem oberen Ende eine Art Saugpumpe *A*, deren einer Arm *a* durch einen Gummischlauch mit dem oberen Ende der Röhre *B* verbunden, deren anderer Arm *b* an das Kühlrohr angeschmolzen ist. Das W., welches aus der Kühlröhre in die Erweiterung der Saugpumpe tritt, ruft in dem Arm *a* einen genügend starken Luftzug hervor, um die Dämpfe der unter dem Kühler befindlichen Fl. in das Rohr *B* hineinsaugen zu können. Leichtflüchtige Fll., wie Ä., A., Lg., CS_2, werden in der Röhre *B* kondensiert und fließen in das unter dem Kühler befindliche Gefäß zurück, sich entwickelnde, lästige Dämpfe, wie HCl, Br, J etc., werden abgesaugt und mit dem Kühlwasser entfernt. (Bull. Soc. Chim. de France [4]. **3**. 855—57. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Henri Vigreux, *Neuer Saug- und Wiedergewinnungskühler für rasche Verdampfungen.* Dieser App. ist wie der vorhergehende konstruiert, besitzt aber außerdem ein Auffangrohr *B* (Fig. 36), welches innen an die Kondensationsröhre angeschmolzen ist und mit der Röhre *C* in Verb. steht. Diese Röhre *C* führt zu einer Sicherheitsröhre *D*, welche hydraulisch verschlossen werden muß. Wird der Kühler über der zu verdampfenden Fl. aufgestellt, so schließt man entweder die Sicherheitsröhre so lange, bis sie mit der sich im Kühler kondensierenden Fl. gefüllt ist, oder man füllt sie von vornherein mit der gleichen Fl., welche abgedampft werden soll. Nunmehr saugt der App. die Dämpfe der Fl. in das Kondensationsrohr und leitet die sich kondensierende Fl. in die Sicherheitsröhre und von dieser in das untergestellte Sammelgefäß. In den Handel gebracht werden die beiden Kühler durch LENNE in Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 858. 5/8.) DÜSTERBEHN.

H. Stoltzenberg, *Ein neues Sicherheitsventil.* Das in Fig. 37 abgebildete Ventil soll das Zurücksteigen von Fll. in Gaszuleitungsrohre verhindern und ist durch ein in einem Glasmantel lose auf- und abwärts bewegliches Glasfläschchen charakterisiert, dessen Hals auf das gaseinführende Rohr mittels Schliffs sich aufsetzt. Der

Digitized by Google

sich entwickelnde Gasstrom tritt in der Pfeilrichtung in das Fläschchen ein, streicht weiter durch den Spalt zwischen Fläschchenhals und Gaszuleitungsrohr in den äußeren Mantel und aus diesem in die Fl., welche das Gas absorbieren soll. Steigt letztere zurück, so tritt sie in den äußeren Mantel ein und drückt das Fläschchen fest gegen den Schliff an, wodurch ein weiteres Vordringen der Fl. in das Innere des Fläschchens verhindert wird. (Chem.-Ztg. **32**. 832. 29/8.) HENLE.

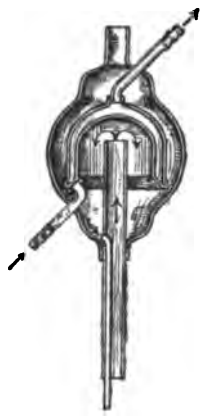


Fig. 34.

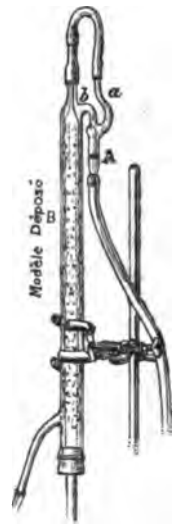


Fig. 35.

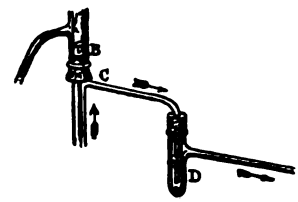


Fig. 36.

Fig. 37.

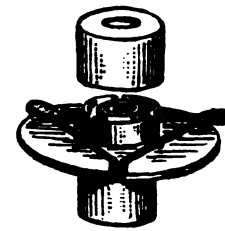


Fig. 38.

Carlicsek, *Kleiner Glühofen für Schmelztiegel.* Der in Fig. 38 abgebildete Glühofen in Gestalt einer senkrechten Muffel ist ganz aus Asbest hergestellt; die Muffel hat eine Wandstärke von ca. 6 mm und setzt sich aus der eigentlichen Muffel und einem Schornstein zusammen. Der Hohlkörper ist in $^2/_3$ seiner Höhe mit einem 4—5 cm breiten Kragen versehen, der der Muffel und dem zur Aufnahme des Tiegels bestimmten Drahtdreieck als Auflage dient. Der App. bezweckt die Beschleunigung des Schmelzprozesses, eignet sich infolge seines großen Wärmeausnutzungsvermögens namentlich in solchen Laboratorien, wo eine Gebläseflamme nicht zur Verfügung steht, und besitzt anderen Materialien wie Ton, Chamotte u. dgl. gegenüber den Vorteil der Unzerbrechlichkeit. (Chem.-Ztg. **32**. 853. 5/9.) BUSCH.

Thiem, *Luftgas für Laboratoriumszwecke unter Vorführung eines Benoidgasapparates.* Vortrag mit Demonstrationen über dieses Thema. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1648—50. 31/7. [19/6.*].) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel J. Rankin, *Potentielle Energie der Elemente.* Zusatz zu dem früheren Aufsatz S. 372. Das *theoretische* Element *Tellur* sollte eine D. von 6,045 und ein At.-Gew. 124,57 haben. Das gewöhnliche Te ist eine Verb., die aber mit gewöhn-

Digitized by Google

lichen chemischen Mitteln nicht aufgespalten werden kann. Wolfram ist ebenfalls ein komplexes Element. (Chem. News **98**. 59. 31/7. [31/7.] Peterborough.)
W. A. Roth-Greifswald.

Daniel J. Rankin, *Potentielle Energie der Elemente.* (Cf. S. 372 und vorsteh. Ref.) Der Vf. berechnet mit Hilfe neuerer Daten nochmals die potentielle Energie von Helium, Natrium, Calcium, Strontium und Barium. (Chem. News **98**. 120. 4/9. [21/8.].)
W. A. Roth-Greifswald.

Camille Matignon, *Bedingungen der Möglichkeit einiger Reaktionen in monovarianten Systemen.* Le Chatelier hat zuerst die *Analogie zwischen den Dissoziationen fester Stoffe* in feste Stoffe und Gase u. der *Verdampfung von Fll.* hervorgehoben. Aus seinen Unterss., sowie aus denen von de Forcrand und dessen Schülern läßt sich an einer sehr großen Zahl von Beispielen ableiten, daß für Dissoziationen das Verhältnis $\frac{Q}{T}$ immer den gleichen Zahlenwert besitzt. Hier bedeutet Q die molekulare Reaktionswärme u. T die absol. Temp., bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht. Dieses Gesetz besitzt mindens denselben Gültigkeitsbereich wie die analoge Troutonsche Regel. Auf thermodynamischem Wege läßt sich leicht zeigen, daß $\frac{Q}{T}$ die Entropieänderung während der Dissoziation darstellt, daß also auch diese bei allen untersuchten ähnlichen Rkk. gleich ist. Besondere Fruchtbarkeit besitzt diese Regel zur *Voraussage chemischer Rkk.* So läßt sich z. B. ableiten, daß die Dissoziation des *Kaliumchlorats* bei allen Tempp. vor sich gehen muß, u. daß die *B. von Calciumcyanamid* aus Calciumcarbid u. Stickstoff erst oberhalb 1100° eintreten kann etc. Ähnliche Gesetze gelten für alle monovarianten Systeme, mögen dieselben aus beliebig vielen festen Körpern, Fll. oder Gasen bestehen, nur ist der Zahlenwert von $\frac{Q}{T}$, bezw. der Entropieänderung jeweilig ein anderer. Die Fülle von Beispielen, die in der sehr ausführlichen Abhandlung mitgeteilt werden, läßt sich im Ref. nicht wiedergeben; die Abhandlung enthält eine bemerkenswerte Zusammenstellung der einschlägigen, besonders der französischen Literatur. (Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 5—125. Mai.)
Sackur.

C. Doelter, *Über Dissoziation im festen Zustande.* Bei der Unters. der Leitfähigkeit (Monatshefte f. Chemie **29**. 1313; C. **1908**. I. 981) ist völliges Fehlen von Einschlüssen (z. B. Natriumsilicat im Quarz, W. in vielen Krystallen) Vorbedingung. Polarisation sah Vf. bis jetzt erst 200—100° unter F., also viel später als die Leitfähigkeit, auftreten. Ob das scheinbare Fehlen der Polarisation trotz schon vorhandener elektrolytischer Leitfähigkeit durch die geringe Stärke des Polarisationsstromes zu erklären ist, oder ob Polarisation überhaupt nicht stattfindet, läßt sich noch nicht entscheiden, sicher aber sind im festen Zustand Ionen vorhanden, wenn dieselben auch wenig beweglich sind. Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand läßt sich die Änderung des Dissoziationsgrades nicht bestimmen, die Hauptänderung liegt wahrscheinlich in der Ionenbeweglichkeit. Die Ionen sind jedenfalls im festen Zustand im Raumgitter fast festgelegt und gewinnen erst in der Nähe des F. größere Beweglichkeit. Mit der Annahme der regelmäßigen Verteilung der Ionen im festen Zustande wird in bezug auf Isomorphie und Polymorphie vieles verständlich, so daß diese Annahme die ältere über eine solche Verteilung der Moleküle oder der Atome zu ersetzen haben dürfte. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 552—54. 28/8. Wien.)
Etzold.

Edward Haigh, *Über die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur.*

Digitized by Google

Die VAN DER WAALSsche Gleichung für korrespondierende Zustände ist bekanntlich nicht streng richtig. Der Vf. findet die folgende Gleichung bei einer größeren Zahl organischer Fll. gut bestätigt:

$$\left\{\pi + (1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right) + \frac{3}{\varphi^2}\right\}(3\varphi - 1) +$$
$$\left\{\pi + (1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right) + \frac{3}{\psi^2}\right\}(3\psi - 1) = 16\Theta.$$

Hier bedeuten π und Θ den reduzierten Dampfdruck und die reduzierte Temp., φ und ψ die reduzierten Volumina des gesättigten Dampfes und der Fl. Beim kritischen Punkt verschwindet der Ausdruck $(1-\Theta)\left(\frac{1}{\varphi\psi} - \pi\right)$, und die Gleichung geht in die VAN DER WAALSsche über. Es wird gezeigt, daß diese Gleichung in einer nahen Beziehung zum Gesetz von CAILLETET u. MATHIAS steht. Sie bewährt sich ferner zur Berechnung der kritischen Größen aus Werten, die vom *kritischen Zustand* weit entfernt sind, wie am Isopentan ausführlich dargelegt wird.

In einer Note bestätigt **Sidney Young** die Nützlichkeit der obigen Gleichung. (Philos. Magazine [6] **16**. 201—24. August.) SACKUR.

J. E. Trevor, *Osmotischer Druck.* PORTER (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **79**. 519; C. **1907**. II. 1373) hat für den osmotischen Druck, der auf eine semipermeable Membran durch die Lsg. eines nichtflüchtigen Lösungsmittels ausgeübt wird, eine wichtige Gleichung abgeleitet. Diese Gleichung hat PORTER durch Anwendung eines komplizierten Schemas von reversiblen Kreisprozessen erhalten, aber Vf. zeigt, daß sich dieselbe einfacher aus den Bedingungen für das osmotische Gleichgewicht und den Bedingungen für die Koexistenz von Lösungsmittel und Dampf und Lösung und Dampf ableiten läßt. Nimmt man an, daß das Lösungsmittel nicht zusammendrückbar ist, so ergibt sich aus dieser allgemeinen Formel durch Vereinfachungen die VAN'T HOFFsche Gleichung über die Änderung des Dampfdrucks mit der Zus. der Lsg.

Bei dieser Gelegenheit wird ein Irrtum in den Berechnungen einer früheren Arbeit des Vf. (Journ. of Physical Chem. **10**. 392; C. **1906**. II. 482) über „die allgemeinen Gleichungen der Theorie der Lsgg." berichtigt. Statt der dort als Bedingung des osmotischen Gleichgewichts abgeleiteten Gleichung ergibt sich durch diese Berichtigung als Bedingung für das osmotische Gleichgewicht einfach die, daß das Potential des Lösungsmittels auf beiden Seiten der osmotischen Wand den gleichen Wert hat. (Journ. of Physical Chem. **12**. 141—54. März. [18/1.] Cornell-Univ. U. S. A.) BRILL.

Wolfgang Pauli und **Hans Handovsky**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 7. Mitteilung. Salzionenverbindungen mit amphoterem Eiweiß.* (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**. 415—48. — C. **1908**. II. 804.) GUGGENHEIM.

Edouard Guillaume, *Das Phänomen von Bose und die Gesetze der Berührungselektrisität.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **26**. 29—56. 15/7. 113—35. 15/8. — C. **1908**. II. 661.) SACKUR.

A. Bestelmeyer, *Positive Elektronen?* J. BECQUEREL hat neuerdings Vers. veröffentlicht (S. 567 u. 924), mit denen er die Existenz positiver, freier Elektronen bewiesen zu haben glaubt. Die Begründung ist jedoch nach Ansicht der Vf. nicht

Digitized by Google

ausreichend, da BECQUEREL weder für elektrostatischen Schutz der positiven, noch für magnetische Abschirmung der Kathodenstrahlen Sorge getragen hat. Die beobachtete Ablenkung dürfte auf elektrostatische Wandladung zurückzuführen sein. (Physikal. Ztschr. 9. 541—42. 18/8. [8/7.] Göttingen. Physik. Inst.) SACKUR.

M. Le Blanc, *Der monomolekulare Verlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung. Entgegnung an Herrn Robert Pohl* (S. 844). POHL hatte dem Vf. vorgeworfen, seine Arbeit über den in der Überschrift genannten Gegenstand nicht genügend zitiert zu haben. Diese Anklage wird als unbegründet zurückgewiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 507. 14/8. [7/8.] Leipzig.) SACKUR.

R. Holm, *Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule.* Das Potentialgefälle u. die Schichtenlänge in der positven Glimmlichtsäule hängen in sehr komplizierter Weise von der Stromstärke und dem Gasdruck ab. Das Versuchsmaterial mit Wasserstoff-, Stickstoff- und Heliumröhren wird graphisch wiedergegeben. Das Doppelschichtphänomen kommt hauptsächlich bei mittleren Drucken vor. In reinerem Gas sind größere Stromstärken als in weniger reinem notwendig, um Doppelschichten hervorzurufen. In völlig reinen Gasen fehlen sie vielleicht ganz. Selbst die Einschaltung eines mit fl. Luft gekühlten Rohres schützt nicht vor dem Eindringen von Quecksilberdampf. Pfropfen von versilberter Glaswolle nebst Blattgold sind ein ziemlich guter Schutz. Besonders bei Al-Elektroden ist ein dauernder Schutz gegen Hg-Dämpfe notwendig. (Physikal. Ztschr. 9. 558—62. 1/9. [7/6.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

Wilder D. Bancroft, *Die Elektrochemie des Lichtes.* Der Vf. bespricht in drei sehr ausführlichen Abhandlungen die wichtigsten Tatsachen der *Photochemie*; die wichtigsten Abschnitte älterer, bemerkenswerter Arbeiten werden im Wortlaut abgedruckt. Im Anschluß an GROTTHUS vergleicht er die Wrkg. des Lichtes mit der eines elektrischen Stromes, der die lichtempfindliche Verb., die gleichzeitig die aktiven Lichtstrahlen absorbieren muß, zersetzt. Nur wenn die Zersetzungsprodd. durch einen anwesenden Depolarisator dauernd weggeschafft werden können, schreitet die Zers. fort. So ist z. B. bei der Oxydation von Farbstoffen durch gasförmigen Sauerstoff dieser der Depolarisator. Die gleiche Rolle spielen die sensibilisierenden Farbstoffe bei der Belichtung von Chromsilber, indem die absorbierenden Farbstoffe selbst durch die Belichtung zum Reduktionsmittel gemacht werden. Die Wrkg. von Halogenüberträgern, wie $FeCl_3$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ etc. auf aromatische KW-stoffe beruhen auf einer primären Spaltung der Metallisalze in Metallosalze u. freies Halogen, welches seinerseits mit dem KW-stoff reagiert. Die Existenz eines Aluminosalzes ist zwar noch nicht direkt bewiesen, wird aber durch das Verhalten von Al-Anoden in Chloridlsgg. bei hoher Stromdichte (TURRENTINE, folgendes Ref.) wahrscheinlich gemacht. Ebenso werden die freien Halogene unter dem Einfluß des Lichtes in einen positiven und einen negativen Bestandteil aufgespalten. Die zahlreichen übrigen Belege für die Richtigkeit dieser elektrochemischen Theorie der photochemischen Wrkg. lassen sich im Referat nicht durchweg wiedergeben. (Journ. of Physical Chem. 12. 209—78. April. 318—76. Mai. 417—47. Juni. CORNELL Univ.) SACKUR.

J. W. Turrentine, *Umgekehrte Elektrolyse.* Bei der Elektrolyse tritt primär an der Kathode immer eine Reduktion und an der Anode eine Oxydation ein, doch kann infolge einer sekundären Umsetzung der Elektrodenprodd. der umgekehrte Vorgang erzielt werden. So hat z. B. LUTHER gefunden (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 645; C. 1902. II. 876), daß bei der Elektrolyse von FEHLINGscher Lsg. an der Anode Kupferoxydul entsteht, da die zu Ameisensäure oxydierte Weinsäure redu-

Digitized by Google

sierend wirkt. Der Vff. beschreibt einige Verss., bei denen an der Anode Wasserstoff und an der Kathode Sauerstoff entsteht. So entsteht bei der Elektrolyse von Na_2SO_4 an einer *Magnesium*anode neben wenig Sauerstoff viel Wasserstoff u. gleichzeitig ein weißer Nd. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch den Strom ein lösliches Salz des einwertigen Magnesiums, das sich spontan in das zweiwertige und H_2 spaltet, nach der Gleichung: $Mg_2SO_4 + 2H_2O = MgSO_4 + Mg(OH)_2 + H_2$. Die gleiche Rk. tritt offenbar auch an Aluminiumanoden auf, so daß auch die Existenz ein- oder zweiwertigen Aluminiums wahrscheinlich gemacht wird.

Nach V. Meyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2549; C. **96**. II. 1081) wird Wasserstoff von $KMnO_4$ unter gleichzeitiger Entw. von O_2 absorbiert. Daher ist zu erwarten, daß bei der Elektrolyse von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. an der Kathode neben Wasserstoff auch gasförmiger Sauerstoff entweicht, und dies würde in einem geeignet konstruierten App. bewiesen. Gleichzeitig schied sich an der Kathode eine Kruste von MnO_2 ab. Wurde durch Anwendung einer rotierenden Elektrode die B. einer festen Haut verhindert, so entwickelte sich kein Gas, sondern die Reduktion des Permanganats verlief quantitativ. Möglicherweise spielt die intermediäre B. von Wasserstoffsuperoxyd bei der kathodischen Sauerstoffentw. eine Rolle. (Journ. of Physical Chem. **12**. 448—67. Juni. [April] Cornell Univ.) Sackur.

A. Byk, *Elektrochemische und elektromagnetische Theorien der photochemischen Prozesse.* Kurze Darst. der vom Vf. bereits früher entwickelten Theorie (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 454; C. **1909**. I. 2075). (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 460—70. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien-Berlin.) Sackur.

R. Luther, *Photochemische Reaktionen.* Obwohl die photochemische Rkk., z. B. die Photographie und vor allem die B. der Steinkohlen, eine eminente praktische Bedeutung besitzen, sind ihre theoretischen Grundlagen und Ursachen nur wenig bekannt. Der wissenschaftliche Ausbau der Photochemie kann daher als eines der wichtigsten Ziele der Forschung bezeichnet werden. Der Vf., der sich mit einer Reihe von Mitarbeitern mehrfach mit der Unters. photochemischer Rkk. befaßt hat, legt in einem ausführlichen Vortrag die bisherigen Ergebnisse und die wichtigsten Probleme dieses Wissensgebietes dar. Die Lichtreaktionen folgen im allgemeinen nicht denselben Gesetzen wie die Dunkelreaktionen, doch lassen sich die Abweichungen vielfach durch die Annahme von Zwischenreaktionen erklären. Wahrscheinlich verlaufen alle photochemischen Vorgänge im Sinne der abnehmenden „Resonansenergie". Zu diesem Satze gelangt man mit Hilfe der Vorstellung, daß die Molekeln aus Atomen bestehen, zwischen denen Elektronen elektrische Felder vermitteln, die den Zusammenhang der Molekel bedingen. Je fester der Zusammenhang ist, um so kleiner ist die Eigenperiode des Elektrons, und die Lichtabsorption liegt im Ultraviolett; je unstabiler der Stoff ist, um so mehr rückt der Absorptionsstreifen nach dem roten Ende des Spektrums. Beim Auftreffen von Licht würde die Umwandlungstendenz oder die „Resonansenergie" einer Molekel dauernd vermehrt werden, wenn nicht durch Zusammenstöße eine Dämpfung der Wärmeentwicklung stattfinden würde. Je größer die Lichtabsorption u. Dämpfung ist, um so stabiler und um so weniger lichtempfindlich sind die Molekeln.

Die wichtigste Aufgabe der photochemischen Forschung ist zurzeit jedoch nicht die Aufstellung neuer Hypothesen, sondern die Ausführung möglichst zahlreicher Versuche. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 445—53. 14/8. [29/5.*] Vortrag 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Leipzig.) Sackur.

Hans Stobbe, *Die Photochemie organischer Verbindungen.* Man kann die sehr zahlreichen organischen Lichtreaktionen in 2 Hauptgruppen einteilen, nämlich in

Digitized by Google

umkehrbare und nicht umkehrbare. Bei den ersteren wird die durch das Licht hervorgerufene Umwandlung im Dunkeln wieder rückgängig gemacht. Zu diesen Gruppen gehörte im wesentlichen die Polymerisation des Anthrasens und die vom Vf. ausführlich untersuchten Farbänderungen bei den *Fulgiden* (vgl. LIEBIGs Ann. **359**. 1; C. **1908**. I. 2167). Die weit zahlreicheren nicht umkehrbaren Photoreaktionen lassen sich in 3 Gruppen einteilen, nämlich: 1. Im Licht entstehen die gleichen Stoffe wie im Dunkeln, nur mit verschiedener Geschwindigkeit. 2. Das System ist im Dunkeln praktisch stabil und wandelt sich nur im Licht um, und 3. Die Umwandlung schlägt im Licht einen anderen Weg wie im Dunkeln ein. Für alle Reaktionsgruppen werden zahlreiche Beispiele angeführt, die die praktische und theoretische Bedeutung der organischen Photoreaktionen illustrieren. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 473—83. 14/8. [29/5.*] Vortrag 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Leipzig.) SACKUR.

Schaum, *Anwendung der Photochemie auf die Photographie.* Es ist als festgestellt zu betrachten, daß bei der Einw. des Lichtes auf Halogensilber Halogen frei wird, und ein Subhaloid entsteht, das vermutlich in fester Lsg. mit dem Haloid zurückbleibt und dann entwicklungsfähig ist. Das einfache Schema:

$$Ag_mHal_m \longrightarrow [Ag_mHal_{m-n} + Ag_mHal_m]$$

genügt jedoch den Tatsachen nicht, da die Entwicklungsfähigkeit mit zunehmender Belichtungsdauer nicht kontinuierlich zunimmt. Stark überlichtete Platten ergeben eine zu geringe Schwärzung (Solarisation), und rote und ultrarote Strahlen vermögen bei einer Nachbelichtung die primäre Lichtwirkung aufzuheben (HERSCHELscher Effekt). Diesen Erscheinungen trägt das Schema:

$$Ag_mHal_m \longrightarrow \underset{\alpha\text{, entwickelbar}}{[Ag_mHal_{m-n} + Ag_mHal_m]} \longrightarrow \underset{\beta\text{, nicht entwickelbar}}{[Ag_mHal_{m-p} + Ag_mHal_m]}$$

Rechnung. Man kann die nach der Entw. auftretende Schwärzung als Funktion der Lichtenergie auftragen u. erhält eine Kurve, die ein Maximum durchläuft. Es sind bereits eine Reihe von reaktionskinetischen Vorstellungen entwickelt worden, die die Form dieser Kurve erklären sollten, doch ohne eindeutigen Erfolg; am besten genügt eine Annahme von ELDER, nach der bei der Lichtreaktion zwei Zwischenstufen durchlaufen werden, nach dem Schema: A $\longrightarrow$ B $\longrightarrow$ C $\longrightarrow$ D. Die Erkenntnis des Reaktionsmechanismus wird zweifellos die Versuche zur Steigerung der Empfindlichkeit der photographischen Platten fördern können. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 483—88. 14/8. [29/5.*] Vortrag 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien-Marburg.) SACKUR.

W. Scheffer, *Mikroskopische Untersuchung photographischer Schichten.* Der Inhalt dieses Vortrages ist bereits früher nach Chem.-Ztg., C. **1908**. I. 1137, referiert worden. (Ztschr. f. Elektrochemie **14**. 489—99. 14/8. [29/5.*] 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft. Wien.) SACKUR.

A. P. H. Trivelli, *Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.* (Forts. von S. 135.) Der Vf. bespricht zunächst den HERSCHELschen Effekt, d. h. die Aufhebung der Wrkg. der brechbaren Strahlen durch die Einw. weniger brechbarer, und erörtert dann die verschiedenen, bisher aufgestellten Theorien des latenten Bildes. Es sind sicherlich 2 verschiedene Silbersubbromide anzunehmen, die mit α und β bezeichnet werden, von denen das erste stark, das zweite wenig lichtempfindlich ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 237—57. 273—99. Juli. [22/3.] Scheveningen.) SACKUR.

Digitized by Google

A. von Hübl, *Die Farbenphotographie.* Die photographische Wiedergabe farbiger Bilder wird nach zwei verschiedenen Methoden angestrebt, nämlich durch die LIPPMANNsche Photochromie u. durch die sogenannte Dreifarbenphotographie. Eine überraschende Verbesserung der letzteren gibt das neue LUMIÈREsche Autochromverfahren. Die Autochromplatte enthält zwischen Glasplatte und Bromsilberemulsion eine aus mikroskopisch kleinen, roten, grünen und blauen Punkten bestehende Schicht, u. aus dieser entspringen die Farben des Bildes. Der Vortragende gibt eine Beschreibung des Verf. und bespricht seine Anwendbarkeit. Während reine Farben unrichtig abgebildet werden, erhält man getreue Wiedergabe von kontinuierlichen Spektren u. vor allem von Pigmentfarben. Die Ausführungen werden durch eine Reihe ausgezeichneter Projektionen illustriert. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 499—502. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Wien.) SACKUR.

J. Wiesner, *Anwendung photochemischer Lichtmessungen zur Ermittlung des Lichtgenusses der Pflanzen.* Die Abhängigkeit der Pflanze vom Lichte erstreckt sich nicht nur auf die Kohlensäureassimilation, sondern auch auf zahlreiche andere Prozesse. Jede Pflanzenart hat ein bestimmtes Lichtbedürfnis; dieses ist gleich dem Verhältnis der Lichtstärke, welcher eine Pflanze an einem natürlichen Standorte ausgesetzt ist, zu der Intensität des gesamten Tageslichts. Zur quantitativen Auswertung dieser charakteristischen Größe wurden sehr zahlreiche Messungen nach dem photometrischen Prinzip von BUNSEN-ROSCOE ausgeführt. Die Einzelheiten der Methode kann im Referat nicht wiedergegeben werden; sie sind ebenso wie die Ergebnisse in einem großen Werke niedergelegt (Der Lichtgenuß der Pflanzen, Leipzig, W. ENGELMANN). Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind die folgenden: Der Lichtgenuß einer u. derselben Pflanze nimmt mit der geographischen Breite u. der Seehöhe des Standortes zu, wächst also mit abnehmender Wärme, doch gilt dies nur für subalpine Gebiete und untere Alpenhöhe. Bei steigender Höhe wird schließlich der Lichtgenuß konstant. Ferner ergab sich, daß ceteris paribus die Intensität des diffusen Tageslichts über dem Meere größer ist als über dem Erdboden. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 502—6. 14/8. [28/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien.) SACKUR.

Max Trautz, *Chemilumineszens.* (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 453—56. 14/8. [29/5.*] Vortr. 15. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Wien. — C. **1908**. II. 281.) SACKUR.

H. A. Lorentz, *Zur Strahlungstheorie.* Entgegen früher geäußerten Anschauungen schließt der Vf., daß eine Ableitung der Strahlungsgesetze aus der Elektronentheorie zurzeit noch nicht möglich ist, und daß die PLANCKsche Resonatorentheorie die einzig haltbare ist. Doch stehen auch dieser Schwierigkeiten entgegen, die der Vf. in Umrissen skizziert. (Physikal. Ztschr. **9**. 562—63. 1—9. [19/7.] Leiden.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Debierne, *Über die Radioaktivität.* Zusammenfassender Vortrag vor der Société chimique de France. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. I—XXXIX. 5/6. [4/4.*].) SACKUR.

A. S. Eve, *Die sekundären γ-Strahlen, die durch die γ-Strahlen des Radiums C erzeugt werden.* Röntgenstrahlen und γ-Strahlen haben bekanntlich große Ähnlichkeit, doch unterscheiden sie sich nach TOWNSEND (Proc. Cambridge Philos. Soc. **10**. 217) hinsichtlich des Durchdringungsvermögens ihrer Sekundärstrahlen. Die früher durchgeführten Verss. sind jedoch nicht einwandfrei, weil die Sekundärstrahlen der γ-Strahlen nicht einheitlich sind, sondern aus Kathoden- und γ-Strahlen bestehen. Der Vf. hat daher neue Verss. über die Absorption der

Digitized by Google

sekundären γ-Strahlen (von Radium C) angestellt, bei denen für eine vollständige Absorption der sekundären Kathodenstrahlen Sorge getragen wurden. Als Sekundärstrahler dienten mehrere cm dicke Platten von Blei, Eisen und Ziegelstein, zur Absorption Aluminium- und Bleischirme. Die Reihenfolge der Sekundärstrahler ist davon abhängig, ob das Radiumpräparat in einem Pb- oder Stahlrohr sich befindet. Die Absorptionskurve (Ordinate-Intensität, Abzisse-Dicke der absorbierenden Schicht) sinkt unter allen Umständen zuerst sehr stark u. dann sehr langsam. Die Sekundärstrahlen enthalten daher sicher sehr durchdringende Strahlen vom γ-Typus, die auch durch Richtung oder Stärke eines Magnetfeldes nicht beeinflußt werden. Die Gesetze, die die Intensität dieser sekundären γ-Strahlen beherrschen, sind noch nicht klar gestellt. (Philos. Magazine [6] **16**. 224—34. August. [April.] Mc Gill Univ. Montreal.) Sackur.

H. Erfle, *Zur Brechung und Absorption des Lichtes in absorbierenden Medien.* Der Vf. hat für Na-Dampf die Extinktionsmoduln und die Brechungskoeffizienten in der unmittelbaren Nähe der Absorptionsstreifen berechnet (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **6**. 35; C. **1908**. I. 1664). Man könnte glauben, daß bei so kleinem Brechungsindex Totalreflexion eintritt, doch zeigt der Vf., daß diese an keinem stark absorbierenden Medium eintritt. (Physikal. Ztschr. **9**. 563—65. 1/9. [17/6.] München. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. Roth-Greifswald.

Ernst Beckmann, *Fehler der ebullioskopischen Verfahren und Versuche zu deren Beseitigung.* (Nach Verss. mit **Otto Liesche** und **Theodor Klopfer**.) Die ebullioskopische Molekulargewichtsbest. ist weit noch nicht in dem Maße präzisiert wie die kryoskopische, da der Kp. einer Fl. viel veränderlicher als der E. ist. Unsicherheiten in der Beobachtung werden durch die Abhängigkeit des Kp. vom jeweiligen Barometerstand, besonders aber durch die Natur des Siedevorganges selbst bewirkt. Bei direktem Heizen erfolgt Sieden nur, wenn die Fl. an einer Stelle überhitzt wird; die aufsteigenden Dampfblasen nehmen beim Aufsteigen in der Fl. wegen des ständig abnehmenden hydrostatischen Druckes niedrigere Temp. an; mit dem Dampf nicht direkt in Berührung kommende Flüssigkeitsschichten können andere Temp. haben; das aus dem Rückflußkühler fließende Kondensat kann die Temp. der Fl. herabdrücken, besonders wenn wenig Dampfblasen vorhanden sind; bei Verzug in der Dampfentw. kann beträchtliche Überhitzung eintreten. — Für eine richtige Einstellung des Thermometers ist es nötig, daß dessen Gefäß immer bis zur gleichen Tiefe untertaucht (Einsatz mit Schliff), daß eine reichliche, gleichmäßige Dampfentw. stattfindet, lokale Überhitzungen tunlich verhindert werden, äußeren Abkühlungen vorgebeugt wird, und der Vers. wegen des Einflusses von Barometerschwankungen möglichst schnell zu Ende kommt.

Mittels des App. mit Dampfmantel (Ztschr. f. physik. Ch. **8**. 224; **40**. 137; C. **1902**. I. 965) wurde zunächst der Einfluß der Außentemperatur untersucht. Als Lösungsmittel diente *Benzol*, als gel. Körper Benzil; im Dampfmantel befanden sich nacheinander sd. Bzl., Chlf., Ä., Ameisensäure. Es ergab sich, daß besonders die mit sehr verd. Lsgg. erhaltenen Resultate von der Außentemp. beeinflußt sind. Zu niedrige Außentemp. gibt leicht zu große Konstanten. Die Ursache davon ist die beim Eintragen von Substanz erfolgende Vermehrung der Dampfblasenbildung, welche eine Erhöhung des Nullpunktes bewirkt und dadurch scheinbar die vom osmotischen Druck abhängige Erhöhung vergrößert. Da durch vermehrte Dampfblasenbildung auch Überhitzung weggenommen wird, liefert in analoger Weise zu hohe Außentemp. anomal kleine Konstanten. Durch die beim L. von weiteren Substanzmengen gesteigerte Dampfblasenbildung wird eine anfangs zu niedrige, bezw. zu hohe Temp. der Fl. immer mehr dem normalen Kp. genähert. Ent-

Digitized by Google

sprechend verschwinden bei Steigerung der Konzentration die anfänglichen Fehler. Beim Extrapolieren von einer konzentrierteren Lsg. auf die größte Verdünnung hat man wegen dieses Einflusses der Außentemp. auf die Anfangswerte weniger Rücksicht zu nehmen.

Analog wie Abkühlung von außen kann in geringem Maße auch übermäßige Anwendung von Füllmaterial wirken, während ein Mangel an diesem analoge Abweichungen bewirken kann wie zu hohe Außentemp. Bei schlecht wärmeleitendem Füllmaterial (Tariergranaten) genügt davon weniger als bei gut leitendem (Platintetraeder), ein Überschuß braucht aber nicht ängstlich vermieden zu werden. Bei direkter Gasheizung nimmt man am besten 5—10 Pt-Tetraeder als Siedeerleichterer u. sodann portionsweise Tariergranaten als Füllmaterial, bis die Temp. nicht mehr zurückgeht, bezw. sich innerhalb 0,01° konstant einstellt. — Die genaue Beachtung der „Konvergenstemperatur“ hat in der Ebullioskopie keine so große Bedeutung wie in der Kryoskopie, da eine mäßige Differenz der Außentemp. gegenüber den sonstigen Fehlerquellen wenig in Betracht kommt. Am besten schützt man sich gegen Außenwirkungen durch einen Dampfmantel; meist genügt auch die Verwendung von Vakuumgefäßen oder eines Luftmantels.

Siedeversuche unter Anwendung elektrischer Heizung (vgl. Beckmann, Amer. Chem. Journ. **22**. 280; C. **99**. II. 1081). Der Heizdraht (20 cm Platindraht von 0,1 mm Durchmesser) wird am besten auf einen S-förmigen Glasstab aufgewickelt. Die direkte elektrische Heizung eignet sich am besten für Nichtelektrolyte; bei Elektrolyten können auch bei Anwendung von Wechselstrom mit sehr raschem Wechsel Zersetzungserscheinungen auftreten. — In nicht wss. Lagg. wurde die Konstante mit Benzil als gel. Körper bestimmt, in W. mit Borsäure. Bei *Chinolin*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *Phenol*, *Wasser* stimmten die Konstanten mit den früher bei direkter Gasheizung erhaltenen gut überein. Die mit der Dampfstrommethode bei hochsiedenden Lösungsmitteln erhaltenen Werte bestätigen sich nicht; sie beruhen auf ungenügender Durchheizung. — Unter den niedrig siedenden Lösungsmitteln gaben bei elektrischer Heizung *Äther* u. *Alkohol* die besten Werte; *Benzol* und weit mehr noch *Chloroform* führten zu Unregelmäßigkeiten, besonders bei niedrigen Konzentrationen. Besonders bei Chlf. weicht der erste Wert außergewöhnlich weit ab.

Verss. über die in Chloroformlösungen erhaltenen Abweichungen des ersten Wertes. Benzil und Triphenylmethan zeigten in Chlf. starke Abweichung der Anfangswerte, während Naphthalin und Campher von vornherein regelmäßige Daten lieferten. Durch Verss. mit einer Schutzklappe unter dem Thermometer, mittels derer man die Dampfblasen entweder zum Thermometer gelangen oder davon zurückhalten kann, wurde nachgewiesen, daß solche Abweichungen außer durch die Natur des Lösungsmittels auch durch die Natur des gel. Körpers veranlaßt sein können. Sie kommen zustande durch Ausbildung lokaler Temperaturdifferenzen (z. B. heißer Strömung nach dem Thermometergefäß), deren Beseitigung sowohl durch Füllmaterial als durch Zugabe von die Dampfblasenbildung vermehrenden Körpern gelingt. In beiden Fällen ist der Effekt eine innigere Durchmischung der Fl. Füllmaterial vermag auch Störungen aus Stromschwankungen in der Heizstromleitung bis zu einem gewissen Grad zu beseitigen. — Praktisch führt man bei ll. Substanzen zunächst eine Versuchsserie ohne Füllmaterial aus, wiederholt diese aber, wenn sich Unregelmäßigkeiten besonders in den Anfangswerten zeigen, mit Füllmaterial.

Den störenden Einfluß der Fl. vermochte Vf. schließlich dadurch auszuschalten, daß er das Thermometergefäß in einen vollständig von sd. Lsg. umgebenen, mit strömendem Dampf erfüllten Raum brachte. (Apparatur s. Original.) Derselbe App. ermöglicht die Best. mit dem Thermometergefäß in dampffreier Lösung,

Digitized by Google

die von außen durch den Dampf der sd. Fl. geheizt wird. Die beiden neuen Verff. ergaben die früher ermittelten Konstanten, sind aber für die praktische Verwendung erst noch weiter auszubilden. Direkte Bestrahlung des Thermometergefäßes mit Licht bewirkt Steigen des Thermometers und ist zu vermeiden. (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 177—215. 25/7. [29/3.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) HÖHN.

H. Droop Richmond, *Studien über Wasserdampfdestillation. III. Arsensäure und Essigsäure.* (Cf. S. 390). Vf. setzt seine Unterss. über Wasserdampfdestillation fort, erhitzt aber das Destillationsgefäß in einem Luftbade, um Rückkondensation zu vermeiden. Es werden nunmehr wss. Lsgg. von den obigen SS. in verschiedenen Konzentrationen und Gemischen derselben destilliert und die jeweilig in den Fraktionen übergegangenen Mengen W. u. S. bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten wird die früher (S. 80) gegebene Gleichung geprüft, indem danach die Werte von a berechnet werden. Die Konstanz dieser Werte ist eine genügende, nur scheint mit zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit der Destillation stärker zuzunehmen, was Vf. auf die Assoziation der Mol. der beiden SS. zurückführen will. (The Analyst **33**. 305—13. August. [8/6.].) BEILL.

Hermann I. Schlesinger, *Studien über Katalyse. VI. Die Katalyse der Iminoäther.* (Forts. der Arbeiten von DERBY u. MC CRACKEN, Amer. Chem. Journ. **39**. 437; C. **1908**. I. 2077; II. 281). Die Iminoäther zerfallen mit W. nach der Gleichung: $RC(:NH)OR' + H_2O = RCOOR' + NH_3$. Die Geschwindigkeit dieser Zers. wird durch SS. katalytisch beschleunigt. Mit STIEGLITZ wird angenommen, daß eine Salzbildung vorhergeht, und daß das positive Iminoätherion den Zerfall erleidet. Die katalytische Wrkg. ist dann auf eine Konzentrationserhöhung der wirksamen Bestandteile zurückzuführen. Die Verss. mit *Äthyliminobensoat* und *Methyliminobensoat* bei 25° in salzsaurer Lsg. bestätigen diese Auffassung; zur Analyse wurde die Methode von DERBY angewendet.

Mit Alkalien zersetzen sich die Iminoäther in *Nitrile* und *Alkohol* nach der Gleichung, z. B.: $C_6H_5C(:NH)OR = C_6H_5CN + ROH$; sie besitzen amphoteren Charakter und bilden auch mit Alkalien Salze, deren negative Ionen diese Nitrilzersetzung erleiden. Entsprechende Geschwindigkeitsverss. wurden mit *Methyliminobensoat*, *Äthyliminobensoat*, *n-Propyliminobensoat*, *Isopropyliminobensoat* u. *Methylimino-m-nitrobensoat* ausgeführt. Die Analyse erfolgt einfach durch Titration des freien Alkalis [$Ba(OH)_2$] mittels Alizarinsulfonat als Indicator. Bei Anwendung von Methylorange wurde kein scharfer Endpunkt erhalten. In rein wss. Lsg. zersetzt sich der Ester ebenfalls, allerdings langsam, in das Nitril und Alkohol, und zwar nach der monomolekularen Reaktionsgleichung. Offenbar kommt auch den nicht ionisierten Molekeln des Iminoäthers eine gewisse Zerfallskonstante zu, die aber wesentlich kleiner ist, als die der einzelnen Ionen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 719 bis 771. Juni 1908. [Sept. 1907.] Kent. Chemical Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Hugo Erdmann, *Über Thiozonide, ein Beitrag zur Kenntnis des Schwefels und seiner ringförmigen Verbindungen.* Von der Abhandlung seien hier nur die Schlußfolgerungen u. die experimentelle Begründung derselben wiedergegeben, bezüglich weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

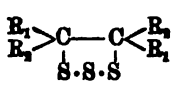
Es existiert eine *aktive Form des Schwefels*, das *Thiozon*, $S_3 = S:S:S$. Dieses hat eine honiggelbe bis braune Farbe und befindet sich im hocherhitzten Schwefel, relativ reichlich bei einer Temp. von etwa 160°. Es ist schwierig, das Thiozon

Digitized by Google

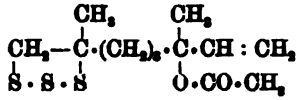
in reinem Zustand zu erhalten. Sein Nachweis geschieht am besten durch Einw. auf organische Verbb. Gerade die Temp. von 160°, bei welcher der S in zwei voneinander getrennten fl. Phasen auftritt, ist geeignet zur Durchführung sehr vieler anorganischer und namentlich organischer Schwefelrkk. Bei diesen Rkk. gelangt der S zunächst u. vornehmlich in der Form S_3 zur Einw. Aus ungesättigten Verbb., besonders solchen mit der Gruppe $CH_2 : C(R_1)(R_2)$ erhält man so analog den Ozoniden *Thiozonide* oder *Polythiozonide* (Formel I.), die meist leicht weiter veränderlich sind. So verbindet sich *Linalylacetat* (angenommen, daß Linalool mit S in der Limonenform reagiert) mit dem aktiven S zu einem *Monothiozonid*, $C_{12}H_{20}O_2S_3$ (II.), von amphoterer Natur, freies *Linalool* zu einem Dithiozonid (III.).

Zur Darst. des *Linalylacetatthiozonids* erhitzt man 25 g reines Linalylacetat mit 12 g reiner Schwefelblüte 8 Stdn. auf 160°, bis beim Erkalten kein S mehr auskrystallisiert. Auch bei großem Überschuß von S entsteht nur Monothiozonid, das Acetyl schützt offenbar die benachbarte Doppelbindung vor der Einw. des Thiozons; bei viel überschüssigem Linalylacetat konnte auch kein niedriger geschwefeltes Prod. als das Monothiozonid gefaßt werden; es bildet einen schwarzbraunen, dickfl., eigentümlich riechenden Sirup, ist unl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in Essigester und Nitrobenzol, $D.^{22}$ 1,133; absorbiert an der Luft leicht O; gibt mit alkoh. Lagg. von Na_2S thiozonidsaures Na-Salz (dunkelbraune Lag. in A.) mit einem vermutlich vierwertigen S-Atom (IV.), das beim Eingießen der alkoh. Lag. in W. wieder in die Komponenten zerlegt wird; gibt mit den Chloriden von Hg, Bi, Sb u. As charakteristische Ndd.; mit äth. oder essigesterischer Goldchloridlsg. eine harzige braune, in W. unl. Goldverb., die etwas l. ist in Essigester mit goldgelber Farbe, ll. in äth. Ölen und in Nitrobenzol; sie hinterläßt bei höherem Erhitzen auf Porzellan unter Verbreitung eines eigentümlichen Kautschukgeruches einen zusammenhängenden schön glänzenden Goldüberzug. Diese Rk. ist charakteristisch für Thiozonide (*Zimtsäureester* gibt z. B. ein *Sulfid*, farblose Prismen aus A. vom F. 114°, das aber mit $AuCl_3$ nicht in dieser Weise reagiert). Bei der Titration scheint 1 Mol. $AuCl_3$ 3 Mol. Linalylthiozonid in Essigester zu verbrauchen. Schwefelgold wird durch das Thiozonid in eine rein goldgelbe organische, in Essigester nicht mehr unl. Verb. umgewandelt. Das Thiozonid scheint von der Haut des Menschen erheblich resorbiert zu werden; der S wird in 5 Tagen durch den Harn wieder als schwefelsaures Salz abgeschieden. — *Dithiozonid des Linalools* (III.); zur Darst. erhitzt man 25 g Linalool mit 30 g S 3 Stdn. auf 160—170°; es

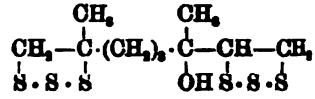
I.



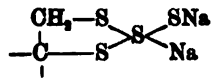
II.



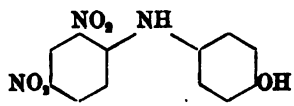
III.



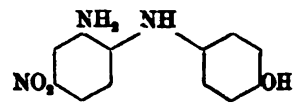
IV.



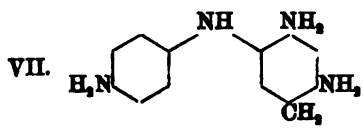
V.



VI.



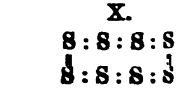
VII.



VIII.

IX.

X.



läßt sich nicht in unverändertem Zustand isolieren, die Analysen des nach H_2S-Entw. zurückgebliebenen, dickfl. Thiozonids stimmen auf die Formel $C_{10}H_{16}OS_5$; es

Digitized by Google

ist noch schwerer l. als das Monothiozonid des Linalylacetats, l. sich in alkoh. Na_2S, ist all. in äth. Ölen und diese Lagg. sind mit Essigester und Aceton mischbar.

Bei der Unters. des *Verhaltens des Linalools und Linalylacetats gegen Ozon* stellten die Vff. fest, daß bis zum F. abgekühltes *Chloroform Ozon* zu einer blauen Fl. löst, die Lag. jedoch sich nach $^1/_4$ Stde. spontan entfärbt, weil das Chlf. oxydiert wird nach: $CHCl_3 + O_3 = COCl_2 + HCl + O_2$. Dagegen ist das so gebildete *Carbonylchlorid* (Phosgen), F. —118°, ein geeignetes Mittel für Titrationen mit Ozon; es nimmt beim Gefrierpunkt des Ä. (—117°) beträchtliche Mengen Ozon zu einer beständigen, blauen Fl. auf. Die Titrationen mit Lagg. von Linalool und Linalylacetat in CCl_4 zeigten, daß mit Ozon analog dem Thiozon aus Linalool ein Diozonid, aus Linalylacetat ein Monozonid entsteht.

Die durch Verschmelzen sehr verschiedenartiger organischer Körper mit Schwefel und Schwefelnatrium hergestellten *Schwefelfarbstoffe* sind Thiozonide. — In der ersten Phase der Einw. ist die *Schwefelschmelze* ein starkes *Reduktionsmittel*, welches *Nitroverbb.*, Nitroamine, Indophenole und selbst Polynitroverbb. glatt zu den entsprechenden Aminokörpern reduziert, z. B. *Oxydinitrodiphenylamin* (V.) zu einem Gemisch von *Nitroaminooxydiphenylamin* (VI.) und *Diaminooxydiphenylamin*. VI gibt als Farbstoff mit HCl eine intensiv gelbe Lag., die Diaminoverb. eine ganz farblose. Die Annahme der Ggw. der Thiozongruppe ·S·S·S· in den Schwefelfarbstoffen erklärt einfach die Abspaltung von freier H_2SO_4 bei ihrer Autoxydation an der Luft (aus dem mittleren S-Atom), sowie die Abspaltung von H_2S bei energischer Reduktion. — Das *Leukoindophenol* VII., erhalten durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol mit m-Toluylendiamin mittels Chlorkalklag. u. nachfolgende Reduktion mit NaSH, gibt bei der Schwefelschmelze einen mit dem Immedialblau CR von Cassella & Co. vollständig übereinstimmenden blauen Farbstoff, *Katigenmarineblau*. Katigenmarineblau ist ein methyliertes *Immedialblau*. Beide geben bei der Zinkstaubdest. Methan. Dessen B. erklärt sich daraus, daß bei der B. des Schwefelfarbstoffs sich Thiozongruppen S_3 an die Doppelbindungen des Benzols anlagern, welche bei der Zinkstaubdest. unter Sprengung des Ringes, ähnlich den Ozoniden, Methan ergeben. Die krystallisierte Disulfitverb. eines blauen Schwefelfarbstoffs ergibt für diesen die Formel $C_{14}H_{12}O_4N_2S_3$ (DRP. 135 952; C. 1902. II. 1234), er enthält also 3 S-Atome, was nicht in Widerspruch steht zur Annahme, daß der zugrunde liegende Farbstoff durch Addition von Thiozon S_3 an Dimethylaminooxydiphenylamin und nachfolgende Aufnahme von O entstanden ist.

Alle oder nahezu alle wohlcharakterisierten einfachen *anorganischen Polysulfide* sind *Thiozonate* der Grundform VIII., in welchen nach Analogie mit den Sulfiten sechswertiger S anzunehmen ist. Die Thiozonate können als direkte Additionsprodd. des Thiozons S_3 an die Monosulfide R_2S aufgefaßt werden.

Die *Farbstoffe der Ultramaringruppe* sind keine Thiozonide, sondern Thiozonate.

Geschmolzener Schwefel enthält bei etwa 160° außer (dem gefärbten) Thiozon S_3 auch noch ein viscoses *Polymerisationsprodukt des achtatomigen S*, den *amorphen Schwefel* $[S_8]_x$. Der S ist in seinen gewöhnlichen gelben Modifikationen den Achtringen zuzuzählen (vgl. IX. rhombischer S, X. monokliner S). Körper vom Charakter eines Säureanhydrids wie SO_2 u. Thiozon polymerisieren solche Achtringe. Der Rest des Achtring-S bei der B. von S_3 muß sich in den amorphen, polymeren S verwandeln. Die Vorgänge sind umkehrbar, beim Wiederabkühlen des auf über 160° erhitzten S erhält man außer der Schicht mit S_3 und $[S_8]_x$ auch eine solche von nahezu reinem, hellgelben S_8. Im hoch erhitzten u. dann besonders energisch abgekühlten S bleibt immer amorpher S zurück.

Vom *Sauerstoff* existiert ebenso wie vom S wahrscheinlich eine achtatomige Form von ringförmiger Konstitution.

Vulkanisierter Kautschuk ist im wesentlichen eine halbfeste Lag. des poly-

Digitized by Google

merisierten achtatomigen Schwefels $[S_8]_x$ in dem polymerisierten *Dimethylcyclooctadien*, $[C_8H_{10}(CH_3)_2]_x$, und in dessen Thiozonid. — *Ebonit* oder *Hartgummi* ist im wesentlichen ein Polythiozonid des Kautschuks. (Liebigs Ann. 362. 133—73. 25/7.) Bloch.

R. Nasini und **M. G. Levi**, *Über die Ozonisierung der Luft durch die Salze und die Emanation des Radiums.* Meist wird angenommen, daß die Ra-Salze und die Ra-Emanation den Sauerstoff ozonisieren können. Ramsay u. Soddy bestreiten es. Die Angaben der verschiedenen Forscher werden einander gegenüber gestellt. Die Vff. haben in der Nähe von stark radioaktivem Gestein relativ starke Ozonmengen konstatiert. (Fiuggi bei Anticoli di Campagna). Sie haben ferner unter folgenden Umständen des öfteren Ozon konstatieren können: Versenkt man einen kleinen 5 mg $RaBr_2$ in ca. 30 ccm W. gel. enthaltenden Behälter in eine große, luftgefüllte Flasche, so kann man bald den Ozongeruch wahrnehmen und die Ozonreaktionen erhalten, falls der Verschluß der Flasche ein Glasstöpsel ist. Beim Öffnen von verschlossenen, $RaBr_2$-Lsg. enthaltenden Röhrchen haben sie niemals Ozon bemerkt. Bei der Einw. von Emanation auf Luft konnten sie kein Ozon konstatieren; doch könnte die Frage erst mit größeren Emanationsmengen entschieden werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 46—49. 19/7. Phys. Inst. f. allgem. Ch. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Walther Löb, *Über die Einwirkung der stillen Entladung auf feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd.* In Fortsetzung seiner früheren Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. 12. 282; C. 1906. I. 1556; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 87. 1517; C. 1908. I. 514. 1964) hat Vf. bei der Frage, welche einfachen organischen Stickstoffverbb. aus den Bestandteilen der Atmosphäre durch elektrische Entladung entstehen können, feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd der Wrkg. der stillen Entladung in verbesserter (siehe Original) Versuchsanordnung unterworfen. Aus feuchtem N entsteht NH_4NO_3, aber nicht durch die komplexe Rk.:

$$N_2 + 2H_2O = NH_4NO_3,$$

sondern durch die beiden unabhängigen und mit ungleicher Geschwindigkeit verlaufenden:

$$\text{I. } N_2 + 4H_2O = 2HNO_3 + 3H_2. \qquad \text{II. } N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Das Reaktionsgemisch enthält stets freie salpetrige S. und dementsprechend freien Wasserstoff.

Feuchtes NO zerfällt fast genau gemäß der stöchiometrischen Gleichung:

$$5NO = 2N_2 + NO_2 (+ 3O).$$

Der dabei freiwerdende O oxydiert die durch Wrkg. von H_2O auf NO_2 entstehende HNO_2 zu HNO_3. Nebenbei entsteht etwas NH_3.

Aus CO, NH_3 und H_2O entsteht durch die stille Entladung *Hexamethylentetramin.* (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 556—58. 28/8. [29/5.* Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft] Berlin. Biochem. Abteilung des Rudolf Virchow-Krankenhauses.) Löb.

Hermann C. Woltereck, *Über die Dissoziationstemperatur des Ammoniaks und Kohlenoxyds.* Sorgfältig gereinigtes Ammoniak beginnt bei 620° zu dissoziieren; gegen 630° wird das Gas explodierbar. Die früheren, niederen Werte (450°) anderer Forscher sind durch geringe Verunreinigungen veranlaßt. Vollständig trockenes und reines NH_3 zeigt auch bei 620° noch keine Spur Dissociation. Diese Angaben beziehen sich auf Versuche in Glasgefäßen. In Eisenröhren be-

Digitized by Google

ginnt die Zersetzung schon bei 320°, in Gegenwart von Eisenoxyd erst bei 420°. Die Dissoziation des Kohlenoxyds beginnt zwischen 570 und 580°. Sie bleibt, auch bei höheren Tempp., in Ggw. einer Spur Wasserdampf aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 460—61. [31/8.*].) LÖB.

H. Kamerlingh Onnes, *Flüssiges Helium*. Es gelang dem Vf., Helium nach der in Leyden zur Herst. von fl. H gebräuchlichen Arbeitsweise zu verflüssigen, indem er das Helium vor dem Eintritt in den Regenerator auf 100 Atm. komprimierte und durch fl. H auf 15° Kelvin abkühlte. Das fl. Helium wurde in einem am Boden nicht, im übrigen aber versilberten, evakuierten, doppelwandigen Gefäß aufgesammelt. Dieses Gefäß stand in einem gleichen, mit fl. H beschickten Kolben, dieser wiederum in einem solchen mit fl. Luft gefüllten und letzterer in einem mit A. beschickten Gefäß. Das fl. Helium war farblos und besaß eine außerordentlich geringe Capillarität; die D. betrug 0,154, der Kp. (korr.) 4,5° Kelvin. Das Verhältnis der D. zur DD. war 11 : 1; demnach liegt die kritische Temp. nicht viel über 5° Kelvin und der kritische Druck nicht viel über 2,3 Atm. Festes Helium ließ sich bisher nicht herstellen. Die Kohäsionskraft berechnete sich zu 0,00005. Alle diese Messungen und Berechnungen sind als vorläufige zu betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 421—24. [24/8.*]; Chem.-Ztg. **32**. 901—3. 19/9.) DÜSTERBEHN.

H. A. Lorentz, *Die Verflüssigung des Heliums*. Vf. schildert das Zusammenwirken von Theorie und Experiment auf dem Gebiete der Verflüssigung der Gase, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von VAN MARUM, VAN DER WAALS u. ONNES. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **13**. 492—502. [1/6.] Leyden.) DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Die Beziehungen zwischen der Löslichkeitsänderung des Calciumsulfats und seiner Hydratationsgeschwindigkeit*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **35**. 194; **36**. 332; C. **1903**. II. 8 und 866.) Der früher vermutete Zusammenhang zwischen der Änderung der Löslichkeit des Gipses und der Hydratationsgeschwindigkeit des Hemihydrats des Calciumsulfats besteht überall, Ausnahmen sind nur scheinbar, wenn die Konzentration des Zusatzes nicht in Betracht gezogen wird. Dem Maximum der Löslichkeit in reinem W., das der Gips zeigt, entspricht ein Maximalbetrag der Hydratationsgeschwindigkeit. Es vermehren die Löslichkeit des Gipses und beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit: NaCl verd., KCl, KBr, KJ, NH_4Cl, NH_4F, $MgCl_2$, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, Na_2SO_4 konz., $(NH_4)_2SO_4$ konz., $MgSO_4$ konz., $Al_2(SO_4)_3$ konz., $Na_2S_2O_3$, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $C_{12}H_{22}O_{11}$; es verringern die Löslichkeit und verzögern die Hydratationsgeschwindigkeit: NaCl konz., $CaCl_2$, Na_2SO_4 verd., $(NH_4)_2SO_4$ verd., $MgSO_4$ verd. und C_2H_5OH. Es beschleunigen die Hydratationsgeschwindigkeit auch $AlCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, verzögern sie Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $B(OH)_3$, $Na_4B_2O_7 \cdot 10H_2O$, NaOH, KOH, $NH_4 \cdot C_2H_3O_2$ und Na_2HPO_4. — Die Löslichkeit des Gipses wird durch geringe Konzentrationen von Sulfaten, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, erniedrigt, durch stärkere erhöht. Die Löslichkeitsvermehrung ist voraussichtlich in komplexer Ionenbildung begründet. Die Löslichkeitserhöhung durch H_2SO_4 wird auf B. des Ions HSO_4' zurückgeführt, $SO_4'' + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HSO_4'$. Für die Erklärung der Löslichkeitserhöhung in verd. NaCl-Lagg. dürfte die Entstehung von nicht dissoziiertem $CaCl_2$ in Betracht zu ziehen sein.

Der Vorgang beim „*Abbinden*" ist der folgende: Die Löslichkeit des Hemihydrats ist viel größer als die des Dihydrats. Die Hydratation erfolgt nicht zwischen dem festen Hemihydrat und dem W., sondern zwischen dem gelösten und letzterem. Wird eine Substanz a hinzugesetzt, welche die Löslichkeit des

Digitized by Google

Hemihydrats vermehrt, so erfolgt raschere Auflösung als in reinem W. Ist die Hydratation in der Lsg. erfolgt, so ist sie in bezug auf das gebildete Dihydrat übersättigt. Dieses scheidet sich ab, die Lsg. kann von neuem Hemihydrat aufnehmen usw. Daher rührt die Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Substanzen, welche die Löslichkeit erhöhen. Wird eine Substanz *b* hinzugesetzt, welche die Löslichkeit des Hemihydrats verringert, so löst sich das Hemihydrat langsamer auf, und nach der Hydratation ist die Lsg. in bezug auf das gebildete Dihydrat nur schwer zu übersättigen. Die Abscheidung im festen Zustand erfolgt langsamer. Daher die Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Stoffe, welche die Löslichkeit des Gipses vermindern. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 421—22. 31/7. [6/7.] Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochschule. Stuttgart.) BLOCH.

W. Oechsner de Coninck und **L. Arsalier**, *Über die Einwirkung löslicher Körper auf unlösliche.* (Fortsetzung von S. 850.) Auch 1 Mol. reines *Strontiumcarbonat*, mit W. überschichtet, setzt sich mit einer gesättigten Lsg. von 1 Mol. *Kaliumchlorid* bei viermonatlicher Belichtung (ohne Erwärmung) um. Das Filtrat gibt mit Kalium- oder Ammoniumcarbonat wieder einen Nd. von $SrCO_3$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 607—8. [6/6.*] 31/5. Montpellier.) BLOCH.

G. Brügelmann, *Die Krystallisation der alkalischen Erden, insbesondere des Kalks, aus ihren Nitraten.* Vf. setzt fort und ergänzt frühere Unterss. (Ztschr. f. anal. Ch. **15**. 5 [1875]; Ann. der Physik [3] **2**. 466 [1877]; **4**. 277 [1878]; Ztschr. f. anorg. Ch. **10**. 415; C. **96**. I. 236). Während *Baryt*, BaO, auch jetzt nur als Krystallsand erhalten wurde, konnte die Krystallisation von *Kalk*, CaO, und *Strontian*, SrO, noch durch kleine Änderungen in der Herstellungsweise verbessert werden. Interessenten seien auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 248—70. 28/8. [25/6.] Bonn. Privatlab. d. Vfs.) GROSCHUFF.

F. Ducelliez, *Einwirkung von Arsenchlorid und Arsen auf Kobalt.* Bei der Einw. von $AsCl_3$ auf Co wird letzteres in Chlorid verwandelt unter gleichzeitiger B. eines Arsenids, welches um so arsenreicher ist, je tiefer die Versuchstemperatur war, ohne daß es jedoch gelang, die Grenze $CoAs_2$ zu überschreiten. Die untere Grenze wird durch die Verb. Co_2As_3 dargestellt. Die gleichen Resultate wurden erhalten, wenn das Co durch Co-As-Legierungen ersetzt wurde. — Zwischen 800 und 1400° wird das Co oder ein 39% As enthaltendes Arsenid durch $AsCl_3$ in die *Verb.* Co_2As_3 verwandelt, welche, wenn die Versuchstemp. unter 1000° lag, das Aussehen einer glänzenden Metallstange, D^0. 7,82, besitzt. Bei etwa 1400° verliert die Verb. Arsen. Zwischen 600 und 800° geht das Co oder Co_2As_3 in die *Verb.* CoAs über; hellgraues, krystallinisches, an der Luft etwas matt werdendes Pulver, $D.^0$ 7,62, welches im H-Strom von 800° ab, vor dem Schmelzen, As verliert. Zwischen 400 und 600° entsteht bei der Einw. von $AsCl_3$ auf Co oder CoAs die *Verb.* Co_2As_3, $D.^0$ 7,35, welche sich bei 600° zu zers. beginnt. Unterhalb 400° verwandelt sich Co_2As_3 langsam in die *Verb.* $CoAs_2$, graues, sich an der Luft oxydierendes und etwas oberhalb 400° zers. Pulver, $D.^0$ 6,97, welches unterhalb 400° aus $AsCl_3$ u. Co direkt nicht zu erhalten ist. — Die gleichen Arsenide erhält man beim Erhitzen von As u. Co im H-Strom oder beim Überleiten von As-Dämpfen über pulverisiertes Co im H-Strom unter den oben angegebenen Temperaturverhältnissen. Die Verb. Co_2As_3 entsteht auch durch Reduktion von Kobaltarsenit und Kobaltarseniat mittels H bei 900°.

Von den genannten Arseniden ist keines magnetisch. Die gefundenen D.D. sind höher als die berechneten, die B. dieser Verbb. ist also von einer starken

Digitized by Google

Kontraktion begleitet. Cl, O u. S reagieren mit den Verbb. lebhaft, HNO_3 und Königswasser lösen dieselben leicht auf. Konz. h. HCl wirkt sehr schwach, H_2SO_4 noch weniger auf die Verbb. ein, schm. Alkalien und Alkalicarbonate greifen sie langsam an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 424—26. [24/8.*].) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Arsentrichlorid auf Nickel und die Nickelarsenide.* Leitet man $AsCl_3$ über pulverisiertes Ni, so erhält man zwischen 400 u. 800° die Verb. NiAs, zwischen 800—1400° die Verb. Ni_2As_3. — Eine Reihe von unmagnetischen Ni-As-Legierungen erhält man durch Erhitzen von pulverisiertem As u. Ni oder durch Überleiten von As-Dämpfen über Ni im H-Strom. Zwischen 300 u. 400° entsteht ein Arsenid mit 72%, zwischen 400 u. 600° ein solches mit 65%, zwischen 600 u. 800° ein solches mit 56%, oberhalb 800° ein solches mit 46% As. Die Legierungen mit 38, 24 u. 11% As hinterlassen bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 u. nach Entfernung eines magnetischen Bestandteiles ein Arsenid mit 39% As. Alle diese Arsenide liefern bei der Einw. von $AsCl_3$ unter den oben angegebenen Temperaturverhältnissen die beiden Verbb. NiAs u. Ni_2As_3.

Die hellrote *Verb.* NiAs bildet je nach der Versuchstemp. ein metallglänzendes Krystallpulver oder eine etwas glasige M., D.° 7,57. ber. 6,87. Die *Verb.* Ni_2As_3 bildet ein graues, metallglänzendes Pulver, welches bei 1000° schm. und zu einer silberweißen, glänzenden, harten, durch Schlag leicht in Blättchen zerfallenden M. D.° 7,86, ber. 7,10, erstarrt. NiAs verliert von 800° ab As und geht in Ni_2As_3 über, während letzteres erst bei 1400° eine geringe Zers. erleidet. Werden die beiden Verbb. in Ggw. von As im H-Strom erhitzt, so nehmen sie um so mehr As auf, je tiefer die Versuchstemperatur ist, und gehen unterhalb 400° in ein graues Pulver von der Zus. $NiAs_2$ über. Durch Cl, O u. S werden die Verbb. leicht angegriffen, durch HNO_3 und Königswasser leicht gel. HCl u. H_2SO_4 sind selbst in konz. Form und in der Hitze nur von geringer Wirkung, schm. Alkalien und Alkalicarbonate greifen die Verbb. nur langsam an, schm. $KClO_3$ u. KNO_3 bilden Kaliumarseniat, ersteres unter Glüherscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 426—28. [24/8.*].) DÜSTERBEHN.

B. Boltwood, *Über die Lebensdauer des Radiums.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **25**. 493—506. — C. **1908**. II. 761.) BRILL.

E. Rutherford, *Versuche mit Radiumemanation.* I. *Das Volumen der Emanation.* Der Vf. hat früher berechnet, daß 1 g Radium mit 1 Vol. von 0,57 cmm Emanation im Gleichgewicht steht, während RAMSAY und CAMERON den wesentlich größeren Wert 7,07 cmm experimentell erhalten haben (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1266; C. **1907**. II. 1150). Zur Unters. dieser Abweichung hat Vf. Verss. mit etwa 250 mg Ra angestellt, die ihm von der Wiener Akademie zur Verfügung gestellt wurden. Das Präparat wurde sowohl durch Erhitzen wie durch Auflösen deemaniert, die Emanation durch wiederholte Kondensation von den übrigen Gasen befreit und schließlich in eine Capillare gebracht, in der gleichzeitig das Volumen wie ihre γ-Strahlenaktivität gemessen werden konnte. War die Emanation nicht ganz rein, so wurde meist eine unregelmäßige Kontraktion, unter Umständen jedoch auch eine Ausdehnung des Anfangsvolumens beobachtet. Diese Volumenveränderung ist jedoch wahrscheinlich nicht einer Zustandsänderung der Emanation selbst zuzuschreiben, sondern möglicherweise der B. von Ionen beim Wachsen des aktiven Beschlages. Nach dem Konstantwerden des Volumens wurde das Spektrum der Capillare zur Prüfung der Emanation auf ihre Reinheit untersucht.

Bei den endgültigen Messungen folgt aus dem Verhältnis von Endvolumen zu Aktivität, daß 1 g Radium 0,61 cmm Emanation bei Atmosphärendruck u. Zimmertemp. entsprechen. Korrigiert man auf Normalbedingungen, so erhält man vorzüg-

Digitized by Google

liche Übereinstimmung mit dem berechneten Wert 0,57. Aus dem Anfangsvolumen erhält man höhere, schwankendere Werte, die aber auch weit unter den von RAMSAY und CAMERON gefundenen liegen.

Die Kondensationsverss. beweisen, daß die Emanation auch weit unterhalb ihrer Kondensationstemp. einen merklichen Dampfdruck besitzt. (Philos. Magazine [6] 16. 300—12. August. [2/7.*] Vortr. vor der Akad. der Wissenschaften Wien. Manchester. Univ.) SACKUR.

E. Rutherford und **T. Royds**, *Spektrum der Radiumemanation.* Das *Spektrum der Ra-Emanation* ist zuerst von RAMSAY und COLLIE beobachtet worden (Proc. Royal Soc. London 73. 470; C. 1904. II. 504). Der Vf. hat die von ihm dargestellten, relativ großen Mengen reiner Emanation (vgl. vorst. Ref.) benutzt, um das Spektrum nochmals genau zu untersuchen. Eine Capillarröhre von etwa 50 cmm diente als Vakuumröhre, in die Pt-Drähte eingeführt waren. Der Druck der Emanation berechnete sich aus Aktivitätsmessungen zu 1,1 mm Hg. Das Spektrum wurde sowohl mit dem Auge beobachtet, wie mit dem Spektroskop photographiert. Es zeigt eine größere Zahl sehr deutlicher neuer Linien, besonders im Grün und im Violett. Außerdem waren nur noch die Wasserstofflinien zu sehen, die wahrscheinlich aus den Pt-Elektroden stammten. Nach 3 Tagen war die Röhre ganz dunkel geworden, gleichzeitig wurden die Hauptlinien des Heliumspektrums gesehen, aber nur schwach im Vergleich zu den Wasserstofflinien. Die gemessenen Wellenlängen werden tabellarisch mitgeteilt. (Philos. Magazine [6] 16. 313—17. August. Manchester. University.) SACKUR.

Wilhelm Biltz, *Notizen über Schmelzen und Sublimieren einiger Sulfide.* (Vgl. FRIEDRICH, Metallurgie 5. 2012; BORNEMANN, Metallurgie 5. 13; C. 1908. I. 2012. 1670.) Die Zers. der Sulfide bei diesen Bestst. läßt sich umgehen oder einschränken, wenn man mit kleinen Substanzmengen (0,1 g) arbeitet, so daß man sehr schnell erhitzen kann, u. wenn man, statt Erhitzungs- u. Abkühlungskurven aufzunehmen, die Zustandsänderung unmittelbar mit dem Auge beobachtet. — Der Vf. benutzte horizontal gestellte TAMMANNsche, mit niedrig gespanntem Wechselstrom betriebene Kohlewiderstandsöfen und erhitzte die Substanz in einer N-Atmosphäre auf einem Magnesiablättchen in einem außen glasierten Porzellanrohr, welches an einer Seite das Pyrometerrohr u. die N-Zuleitung hatte, an der anderen Seite zur Beobachtung offen war. Bei einer zweiten Versuchsanordnung dichtete er an Stelle der Pyrometerfassung einen mit N-Zuleitung versehenen Glasansatz an, der ein Fenster trug, durch welches das Objekt mit dem WANNERschen Pyrometer anvisiert werden konnte. Das Pyrometer schützte er gegen Temperatureinflüsse durch einen von Kühlwasser durchflossenen Blechkasten. Für hohe Tempp. war das Porzellanrohr durch ein Magnesiarohr ersetzt. In dem auf 1000° angeheizten App. fanden sich außer N wenig O, 13—23% CO und 0,5—3,3% CO_2.

Bleisulfid, synthetisches, mit 86,52% Pb u. 13,38% S sublimierte von ca. 950° an in federigen, aus regulären Krystallen bestehenden Aggregaten; natürlicher Bleiglanz von Freiberg zeigte F. 1112° (±2°). — *Zinksulfid;* reine Zinkblende von Santander beginnt bei 1178° (±2°) zu sublimieren, aus gefälltem ZnS im N-Strom erhaltener hexagonaler Wurtzit (66,92% Zn, 32,62% S) bei 1185° (±6°) (Nädelchen), ohne zu schm.: Mittel 1182°; es ist anzunehmen, daß sich die Blende vor oder bei der Verflüchtigung in Wurtzit umgewandelt hat. — *Cadmiumsulfid;* künstlicher Greenockit, aus gefälltem CdS im N-Strom als hexagonale, bernsteingelbe Krystalle erhalten; 77,48% Cd, 22,08% S; kein Schmelzen; Sublimation bei 980°. — *Quecksilbersulfid;* Zinnober und schwarzes, gefärbtes *Mercurisulfid;* Sublimationstemp.

Digitized by Google

446° (±10°) korr. — Bei den drei Sulfiden sind die Sublimationstempp. den Kpp. der freien Metalle proportional.

Eisensulfid; entsteht beim Einschmelzen von reinem, gefälltem FeS im N-Strom als gelbliche, metallisch glänzende, spaltbare M.; 63,43% Fe, 36,65% S; F. 1197° (±2°). — *Nickelsulfid;* gefälltes NiS, im N-Strom eingeschmolzen, gibt eine krystallinische, metallisch weißglänzende M.; 64,27% Ni, 35,10% S; F. 797° (±2°). — *Kobaltsulfid;* wie NiS als gelblichweiße, metallische M. gewonnen; F. >1100°. — *Stannosulfid;* es erfolgt bei ca. 870° erstes Schmelzen unter Wärmeverbrauch; bleibt zwischen 870 und 1000° fl.; wird zwischen ca. 1000 und 1100° zäh und dann völlig starr; wird bei ca. 1120° zum zweiten Mal fl., wieder unter Wärmeverbrauch; sublimiert über 1100° stark. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 273—84. 28/8. [9/7.] Chem. Lab. d. Bergakademie Clausthal i/H.) BLOCH.

W. v. Lepkowski, *Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung gesättigter Mischkrystalle.* (Cf. TAMMANN, Ztschr. f. physik. Ch. **26**. 307; C. **98**. II. 326.) I. *Zinn-Wismut-Legierungen.* Zunächst arbeitete Vf. ein neues Zustandsdiagramm (unter Verwendung eines Hg-Thermometers) aus. Bi löst sich bis zu 6% in krystallisiertem Sn; Eutektikum (Bi + gesättigter Mischkrystall von Sn) bei 136,5° mit einer Schmelze von ca. 58% Bi. Durch schnelle Abkühlung ist es möglich, dem Bi Sn zu inkorporieren u. dadurch übersättigte Mischkrystalle mit etwas über 1% Sn herzustellen, welche durch Erhitzen auf 120° nicht verändert zu werden scheinen. — II. *Kupfer-Silber-Legierungen.* B. übersättigter Mischkrystalle erfolgt hier nicht; meist wird bei schneller Abkühlung nicht einmal die Konzentration der gesättigten Mischkrystalle (1%, bezw. 94% Cu) erreicht. — Die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit des Cu wie auch des Ag scheint nur eine geringe zu sein; mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit nimmt die Korngröße der einzelnen Polyeder, in deren Mitte man die Krystallisationszentra zu denken hat, schnell ab und steigt ihre Anzahl schnell an. Die Größe der Polyeder nimmt, wenn auch langsamer, bei den Sn-haltigen Bi-Krystallen ebenfalls mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Wenn die Zahl der Krystallisationszentren pro Volumeneinheit bei Bi, Cu, Ag in der gleichen Weise von der Temp. abhängt, würde die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit des Bi sehr erheblich größer sein als die des Cu, resp. Ag, und hierin könnte dann die Ursache der verschiedenen Befähigung, übersättigte Mischkrystalle zu bilden, gesehen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 285—92. 28/8. [26/3.] Göttingen. Inst. für physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

Ed. Chauvenet, *Über eine Legierung von Thorium und Nickel.* Durch Erhitzen im Vakuum von Thoriumchlorid mit metallischem Lithium im Nickelschiffchen wurde eine wohldefinierte Legierung von der Zus. Th_2Ni erhalten:

$$2ThCl_4 + 8Li + Ni = 8LiCl + Th_2Ni.$$

Die Legierung, welche trotz aller Vorsichtsmaßregeln stets 10% Thoriumoxyd eingeschlossen enthielt, stellt graue Blättchen oder ein schwarzes, selbstentzündliches Pulver dar; sie entzündet sich sowohl beim Pulverisieren wie auch beim Erwärmen auf 115°, wird von Salzsäure rasch gel. und zers. sich beim Erhitzen auf 400° unter Entw. von Nickelcarbonyl u. Abscheidung von C. Vom Magneten wird die Legierung im Gegensatz zu Ni nicht angezogen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1908**. 684—85. 10/9. [4/7.*] Montpellier. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Digitized by Google

Organische Chemie.

Louis Henry, *Über die Methylierung bei den Äthylenderivaten im Hinblick auf die Flüchtigkeit.* Vf. hat den Einfluß einer mehr oder weniger vollständigen Methylierung der Äthylenverbb. $XCH_2 \cdot CH_2X$ auf deren Flüchtigkeit studiert und dabei folgendes gefunden. Die Erscheinung des Siedens hat in molekularer Hinsicht durchaus nicht immer die gleiche Bedeutung. Bei den fl. monomolekularen Verbb. ist das Sieden nur ein rein physikalischer Vorgang, der die Heizkraft nur zur Vergasung der Verb. nötig hat. Bei den Verbb. mit molekularer Assoziation, wie beim W. und den Hydroxylderivaten im allgemeinen, ist das Sieden ein wirklicher Zersetzungsvorgang; es ist eine Heizkraft notwendig, um die fl. komplexen Moleküle zu zerlegen, sie zu einfachen Molekülen zu reduzieren u. diese alsdann zu vergasen. Unter sonst gleichen Bedingungen muß daher die Verflüchtigungswärme der fl. komplexen Verbb. größer sein, als diejenige der monomolekularen Fll. Als monomolekular oder als sehr schwach assoziiert erwiesen sich die Äthylen-KW-stoffe, deren Chlorhydrine u. Oxyde, als nicht monomolekular die Glykole. Während bei den ersteren Verbb. der Kp. mit zunehmender Methylierung des Moleküls zunimmt, fällt er bei den Glykolen mit steigendem Mol.-Gew. Bei den nicht monomolekularen Glykolen wird, wie bei der Methylierung des Methylalkohols, die zur Herbeiführung des monomolekularen Zustandes notwendige Arbeit und die zur Vergasung erforderliche Hitze eine ständig geringere, da der Einfluß der Zunahme des Mol.-Gew. durch die gleichzeitige Abnahme der molekularen Assoziation immer mehr abgeschwächt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 405—8. [24/8.*].) DÜSTERB.

Maurice François, *Über zwei Darstellungsverfahren des Monomethylamins.* Eine Vorbedingung für die Ausführbarkeit des vom Vf. ausgearbeiteten Reinigungsverf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 567. 857; C. **1907**. I. 1511; II. 94) ist die Forderung, daß das Rohprod. neben NH_3 nur Monomethylamin, aber keine andere N-Base enthält. Nach dieser Richtung hin hat Vf. 2 Darstellungsverff. des Monomethylamins, das HOFMANNsche aus Acetamid, Brom u. Natronlauge, u. dasjenige von BROCHET und CAMBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 533; C. **95**. II. 30) aus Formol und NH_4Cl untersucht und folgendes gefunden: Das letztere Verf. liefert ein Gemisch aus Monomethylaminchlorhydrat, NH_4Cl, Trimethyltrimethylentriaminchlorhydrat etc., welches nach einmaliger Krystallisation aus absol. A. neben Methylamin noch 3% Trimethyltrimethylentriamin enthält, also für die oben genannte Reinigungsmethode nicht verwendbar ist. Das HOFMANNsche Verf. führt zu einem lediglich aus NH_4Cl und Monomethylaminchlorhydrat bestehenden Prod., welches sich also für den genannten Zweck sehr gut eignet. Indessen erhält man aus 59 g Acetamid nicht 52,65 g Monomethylaminchlorhydrat, wie HOFMANN angibt, sondern nur 23,78 g = 35,22% der Theorie neben 26,68 g NH_4Cl; 14,92% des N verschwinden bei der Rk., zum größten Teil in Form von gasförmigem N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 428—30. [24/8.*].) DÜSTERBEHN.

W. Tschelinzew, *Über die gegenseitige Umwandlung der Magnesium-Ammonium- und Magnesiumoxonium-Komplexverbindungen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 569—80. — C. **1908**. I. 2018.) LUTZ.

S. Tanatar und **E. Kurowski**, *Über die Acetylacetonate der Metalle der II. Gruppe.* In Forts. der Arbeiten über das *Atomgewicht des Berylliums* haben die Vff. sich mit dem vergleichenden Studium der Berylliumsalze und der Salze der übrigen Metalle der

Digitized by Google

II. Gruppe befaßt. In der vorliegenden Arbeit sind die *Acetylacetonate* dargestellt und auf ihre Eigenschaften geprüft worden. Das Be-Salz ist bereits bekannt. Das Magnesiumacetylacetonat, $(CH_3CO)_2CH\cdot Mg\cdot CH(COCH_3)_2$, kann aus MgO und der alkoh. Lsg. von Acetylaceton dargestellt werden, weiße, in A. ll. Krystalle; das Mol.-Gew. wurde nach der Siedemethode in A. bestimmt. — Die Calciumverb., $(CH_3CO)_2CH\cdot Ca\cdot CH(COCH_3)_2 + 2H_2O$, wird aus $CaCO_3$ und wss. Acetylaceton erhalten; in W. unl. Nadeln. — Das Zinksalz, $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot Zn\cdot CH\cdot(COCH_3)_2$, wird durch Erhitzen von $ZnCO_3$ mit überschüssigem wss. Acetylaceton erhalten. Nach einer anderen Methode löst man ZnO in einer Lsg. von Acetylaceton in Bzl. Seideglänzende Nädelchen vom F. 130°; sie sind bei 350 mm Druck destillierbar und in Bzl., Aceton u. h. W. ll.; beim Kochen mit W. findet B. eines wl. basischen Salzes statt. — Strontiumacetylacetonat wird durch Einw. von $SrCO_3$ oder $Sr(OH)_2$ auf wss. Acetylaceton erhalten; unl., weiße Täfelchen von der Formel $(CH_3CO)_2CH\cdot Sr\cdot CH\cdot(COCH_3)_2 + 2H_2O$. — In ähnlicher Weise wird die Bariumverb., $(CH_3CO)_2CH\cdot Ba\cdot CH(COCH_3)_2 + 2H_2O$, erhalten; in W. unl. Täfelchen. — Cadmiumacetylacetonat, $(CH_3CO)_2CH\cdot Cd\cdot CH(COCH_3)_2\cdot CdO$, ist aus CdO und wss. Acetylaceton oder aus $CdCl_2$ u. dem Natriumacetylacetonat darstellbar; eine sogenannte Neutralverb. ist nicht zu gewinnen; weiße, in W. unl. amorphe M. — Die Quecksilberverb., $(CH_3CO)_2CH\cdot Hg\cdot CH(COCH_3)_2$, wird aus Natriumacetylacetonat und $HgCl_2$ dargestellt; sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl., und das Hg wird durch KOH nicht gefällt, wohl aber durch $(NH_4)_2S$.

Beim Vergleich dieser Verbb. mit der Be-Verb. erweist sich, daß nur das Zinkacetylacetonat einige Ähnlichkeit mit ihr hat, nicht aber die übrigen Verbb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 580—84. 3/7. [14/3. Odessa. Univ.-Lab.) LUTZ.

R. H. Mc Crea, *Die Isomerie des Acetessigesters.* Die beim *Acetessigester* zu beobachtenden Isomerieerscheinungen werden leicht verständlich, wenn man annimmt, daß derselbe in einer cis- (I.) und einer trans-Form (II.) aufzutreten vermag.

I. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot OH \\ C_2H_5O_2C\cdot CH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2\cdot C\cdot OH \\ HC\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ C_2H_5O_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$

Die cis-Modifikation ist unbeständig und geht sofort in die Ketoform (III.) über. (Chem. News **98**. 127. 11/9. Chesterfield.) HENLE.

S. Yoshimoto, *Über die Fällbarkeit von Zuckerarten durch Kupferhydroxyd.* Vf. untersuchte genauer das Verhalten von *Glucose*, *Lävulose*, *Galaktose*, *Rohrzucker*, *Maltose*, *Lactose*, *Raffinose*, *Arabinose* und *Xylose* gegen alkal. Kupferlsg. (vergl. E. SALKOWSKI, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **5**. 220). Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge Zucker und Kupfersulfat mit einer wechselnden, gleichmäßig zunehmenden Menge von NaOH zusammengemischt, eine bestimmte Zeit hindurch geschüttelt und dann stehen gelassen. Nach einer bestimmten Zeit wurde durch ein trockenes Filter filtriert, der Zuckergehalt des Filtrates bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt (cf. Original). Allen Versuchsreihen ist gemeinsam, daß die Zuckermenge im Filtrat ein Minimum aufweist, von dem aus sie nach beiden Seiten zunimmt. Bei keiner Zuckerart ist die im Filtrat vorhandene Zuckermenge immer genau proportional der zunehmenden Quantität Natron. Für den Traubenzucker ist die Fällbarkeit durch Kupferhydroxyd einer praktischen Anwendung fähig, für die anderen Zuckerarten erscheint sie weniger empfehlenswert. Für die Trennung verschiedener Zuckerarten wird man sie kaum verwenden können. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 425—45. 25/8. [4/7.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) ROSA.

Digitized by Google

E. Fouard, *Über die Eigenschaften der Stärke im Zusammenhang mit ihrer kolloidalen Form.* Vf. untersucht die physikalischen Eigenschaften der von ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 285; C. **1908**. I. 1264) dargestellten l. Stärke. Die kryoskopische Unters. ergab keinen osmotischen Druck. Eine Schätzung des Mol.-Gew. gibt als untere Grenze 15000. Die ultramikroskopische Prüfung zeigt im Gegensatz zu der Pseudolsg. der Stärke keine Auflösung in Kolloidalteilchen und keine BROWNsche Bewegung, sondern wie gewöhnliche Lagg. ein gleichmäßig beschattetes Feld. Bei einer Filtration einer 5%ig. Stärkepseudolsg. durch verschieden gehärtete Kollodiummembrane erhielt Vf. Filtrate mit schwankendem Stärkegehalt (1,518—2,365%). Einengen der Lagg. im Vakuum bei 15° oder unter gewöhnlichem Druck bei 60° zerstört teilweise den Zustand der wahren Lag., was daraus hervorgeht, daß nach Verdünnung der eingedampften Lag. auf den ursprünglichen Betrag und erneuter Filtration durch Kollodiummembran der Stärkegehalt beträchtlich abgenommen hat. Läßt man solche Filtrate aseptisch stehen, so tritt erst Opalescenz und später Gerinnung ein. SS. und Kälte beschleunigen, Basen und Wärme hemmen diesen meist umkehrbaren Vorgang. Die Messungen der Leitfähigkeit ergeben eine dauernde Zunahme von $73{,}4 \times 10^{-6}$ bis zu einem konstanten Maximum von $226{,}7 \times 10^{-6}$ während der Umwandlung, welche von einer sehr geringen Säuerung begleitet ist. Die dabei auftretenden, aus der Stärke selbst stammenden Ionen veranlassen die Gerinnung. Diese und die Leitfähigkeit bedingen sich wechselseitig, da die Koagulation des Kolloids von der elektrischen Ladung abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 978—81. [11/5.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 836—40. 20/7. Paris. Inst. PASTEUR.) LÖB.

A. Thiel, *Notiz betreffend die Stärke der zweiten Stufe von Phenolcarbon- und Phenolsulfosäuren.* Zu den Ausführungen OBERMILLERs (S. 865) bemerkt Vf., daß die Beeinflussung der Hydroxylgruppe durch ortho-meta-para gestellte Gruppen nach der Regel OSTWALDs auch bei den Phenolsulfosäuren bestätigt ist, da die Sulfogruppe das Hydroxyl nicht schwächt, sondern wie von H. ROEMER in seiner Dissertation (Münster 1907) gezeigt worden ist, wesentlich stärkt. (Ztschr. f. anorg. **59**. 371—72. 28/8. [13/7.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation des Benzaldehyds und des Benzylalkohols in Gegenwart von Eisen.* XVII. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 489—91. — C. **1908**. I. 2036.) LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation von aromatischen Aminen und Chinolin in Gegenwart von Nickeloxyd.* XVIII. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 491—94. — C. **1908**. I. 2027.) LUTZ.

W. Ipatjew, W. Jakowlew und **K. Rakitin**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 494—500. XIX. — C. **1908**. II. 327.) LUTZ.

W. Ipatjew und **O. Philipow**, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation aromatischer Äther, Ester und Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd.* XX. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 500—8. — C. **1908**. II. 327.) LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Über die Zersetzung von Alkoholen in Gegenwart von Metalloxyden.* XXI. Die

Digitized by Google

Hypothese, welche der Vf. hinsichtlich der katalytischen Einw. der Metalle u. ihrer Oxyde auf die Alkohole formuliert hat, kann auch zur Erklärung der Hydrogenisation und Dehydrogenisation organischer Verbb. dienen. Das Wesen dieser Hypothese kann durch die Gleichungen ausgedrückt werden (vgl. S. 480):

$$Me + H_2O = H_2 + MeO;$$
$$MeO + C_2H_5OH = H_2O + CH_3COH + Me.$$

Um weiteres Material für die Bestätigung dieser Ansicht beizubringen, hat der Vf. den Zerfall von *Isobutylalkohol* studiert, indem er Dämpfe desselben in Glasröhren über die verschiedensten Metalle und ihre Oxyde leitete. Als Katalysatoren wurden verwendet Cr, Cr_2O_3, Mn, MnO_2, Fe, Ni_2O_3, Cu, Cu_2O, Zn, ZnO, SnO_2, W, UO_2, Ag, Ag_2O. Die Resultate der Verss. sind in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. Im wesentlichen ist folgendes zu bemerken: 1. Wenn ein Metall als Katalysator des Aldehydzerfalles von Alkoholen erscheint, so haben seine Oxyde in der Regel die gleiche Eigenschaft. Die katalytische Zers. des Alkohols ist durch die Einw. des W. und Metalloxyds zu erklären. — 2. Die katalytische Einw. der Metalle u. ihrer Oxyde hängt von ihrer Stellung im periodischen System ab. Man kann in bezug auf die Neigung zur katalytischen Zers. (Aldehydbildung) der Alkohole die folgende Reihe bilden: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Zink ist demnach der beste Katalysator. Auch frisch reduziertes Cu wirkt günstig, verliert aber seine katalytischen Eigenschaften schnell. — 3. Für die Begünstigung des weiteren Zerfalles der Aldehyde in CO u. gesättigten KW-stoff kann man die Reihenfolge Mn, Fe, Co, Ni aufstellen. Mn befördert diesen Zerfall gar nicht, Cu u. Zn sehr wenig, Ni schon bedeutend. — 4. Metalle und Metalloxyde von großem At.-, bezw. Mol.-Gew. rufen einen zweifachen Zerfall der Alkohole hervor: in Aldehyde und in Äthylen-KW-stoffe (vgl. W und UO_2). Eine weitere Zers. des einmal entstandenen Aldehyds kann für UO_2, W, SnO_2 nicht beobachtet werden.

Gegenüber SENDERENS hebt der Vf. aufs neue hervor, daß Tonerde u. Kaolin die bequemsten und besten Kontaktsubstanzen zur Darst. von Äthylen-KW-stoffen aus Alkoholen sind. Roter Phosphor wirkt zwar auch beschleunigend auf diese Rk. ein, doch sind die erhaltenen Prodd. häufig sehr wenig einheitlicher Natur. So erhält man aus Isobutylalkohol in Ggw. von Tonerde nur Isobutylen, in Ggw. von rotem P aber ein Butylengemisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 508—13. 15/6. [5/3.] St. Petersburg. MICH. Artill.-Akad.) LUTZ.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Über die katalytische Zersetzung der Säuren.* XXII. Unter dem Einfluß von Katalysatoren erleidet *Essigsäure* einen zweifachen Zerfall — die Keton- und die Wasserstoffzers. Die angewandte Temp. war 530—570°. Es wurde mit den folgenden Katalysatoren gearbeitet: Zn, Fe; Al_2O_3, NaOH, ZnO; $ZnCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$. Die Resultate, in einer Tabelle geordnet, dienen aufs neue als Bestätigung der Ansicht des Vfs., daß zwischen den chemischen Eigenschaften des Katalysators und seiner Einw. auf die organische Verb. ein sichtbarer Zusammenhang existieren muß. — Am günstigsten geht der Ketonzerfall vor sich (bis zu 75%), wobei Keton, W. und CO_2 entstehen: $2CH_3COOH = H_2O + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Die Ketone können im Entstehungsmoment weiter in CO, gesättigte und ungesättigte KW-stoffe zerfallen. Die besten Katalysatoren für den Ketonzerfall sind Ba-, Sr-, Ca- und Zinkcarbonat; ferner ZnO und Zn. — Man hat sich die Wirksamkeit der Katalysatoren derart vorzustellen, daß CO_2 und Acetat bei der Einw. von Eg. auf Carbonate entstehen. Das Acetat zerfällt dann weiter in Aceton und Carbonat. Metallisches Zn bedeckt sich vorher mit einer dünnen ZnO-Schicht. — Fe wirkt in anderer Weise zersetzend auf die S. — Entsteht also eines der angeführten Car-

Digitized by Google

bonate oder Prodd., welche intermediär Carbonate liefern können, aus 2 Molekülen 1 Molekül CO_2, so erhält man andererseits mit den energischer wirkenden Alkalien die Abspaltung von 1 Molekül CO_2 aus jedem Säuremolekül, d. h. die sogenannte Methansers. der SS. Wenn man anstatt NaOH Na_2CO_3 benutzt, so entsteht bereits Aceton in größerer M. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 514—18. 15/6. [14/3.] St. Petersburg. MICH.-Artill. Akad.) LUTZ.

J. F. Eijkman, *Synthese einiger aromatischer Säuren.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Chemisch Weekblad **1**. 421; **2**. 229; **4**. 727; C. **1904**. I. 1416; **1905**. I. 1388; **1907**. II. 2045) wurde das Verhalten von *Benzol* und *Toluol* gegenüber gewissen ungesättigten und halogensubstituierten SS. in Ggw. von $AlCl_3$ studiert, wobei in einigen Fällen Additionsprodd. erhalten wurden, wogegen in anderen Fällen keine Rk. eintrat. — Durch vierwöchentliche Behandlung von *Crotonsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, mit Benzol und $AlCl_3$ bei 30—40° erhält man *β-Phenylbuttersäure*, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, monokline (VAN KLOOSTER) Krystalle aus PAe., $a : b : c = 1{,}22 : 1 : 1{,}08$, $\beta = 90° 52'$; F. 37—38°, Kp.$_3$ 140—145°, $D.^{20,6}$ 1,0202, $n_\alpha^{20,6} = 1{,}489\,23$. — Amid, farblose Nadeln, F. 106—107°; Löslichkeit in Bzl. 0,52% bei 14,5°. — Anilid, F. 136—137°. — Aus Toluol und Crotonsäure war ein Additionsprod. nicht zu gewinnen. — *Δ^1-Isopentensäure*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO_2H$, reagiert mit Benzol und $AlCl_3$ unter B. von *Phenylisopropylessigsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, Krystalle aus PAe., F. 58—59°, $D.^{70,2}$ 1,0175, $n_\alpha^{70,2} = 1{,}494\,05$. — Amid, F. 68°; Anilid, F. 121°. — Nitroderivat (durch schwaches Erwärmen mit 75%ig. HNO_3 zu gewinnen), Krystalle aus A., F. 175°. — Die mit Phenylisopropylessigsäure isomere *δ-Phenylvaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, wurde zum Vergleich ebenfalls dargestellt, und zwar durch Erhitzen von *Δ^3*-Phenylpentensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit HJ, rotem P u. Eg. auf 170—180°; sie schm. nach dem Umkrystallisieren aus PAe. gleichfalls bei 59°; ihr Amid zeigt jedoch F. 104—105°, ihr Anilid F. 85—86°. — Toluol kondensiert sich mit *Δ^1*-Isopentensäure in Ggw. von $AlCl_3$ zu einer *Tolylisopentansäure* vom $Kp._{21}$ 178°.

Aus *Tiglinsäure*, $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, Benzol u. $AlCl_3$ erhält man *α,β-Dimethyl-β-phenylpropionsäure*, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 132°. — *Phenylbromessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, reagiert mit Bzl. und $AlCl_3$ unter B. von *Diphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 148—149°. — *Zimtsäure*, Benzol und $AlCl_3$ ergeben *β,β-Diphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 154—155°. — Amid, Blättchen aus Bzl., F. 125—126°; Anilid, Krystalle aus A., F. 177—178°. — *β,β-Phenylbrompropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, liefert, mit Benzol und $AlCl_3$ behandelt, ebenfalls β,β-Diphenylpropionsäure. — Durch Kondensation von *Atropasäure*, $CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, mit Benzol u. $AlCl_3$ erhält man *α,α-Diphenylpropionsäure*, $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, Krystalle aus Bzl., F. 173—174°; β-Methylatropasäure, $CH_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, zeigt dagegen Benzol u. $AlCl_3$ gegenüber keinerlei Reaktionsfähigkeit. — *α-Methylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$, verbindet sich mit Benzol in Ggw. von $AlCl_3$ zu *α-Methyl-β,β-diphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Krystalle aus Bzl. vom F. 161°, die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzophenon liefern. — Amid, F. 123°; Anilid, F. 181°. — Methylester, Krystalle aus PAe., F. 84—85°. — Aus *α-Äthylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$, entsteht bei Einw. von Benzol und $AlCl_3$ *α-Äthyl-β,β-diphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 167—168°. — Amid, F. 150°; Anilid, F. 211°. — Die aus phenylessigsaurem Na u. Benzaldehyd (H. G. WINTER) zu gewinnende *α-Phenylzimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, F. 172°, reagiert mit Benzol u. $AlCl_3$ unter B. von *α,β,β-Triphenylpropionsäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, Nadeln aus Ä., F. 222—223°. — Äthylester, Blättchen aus A., F. 122—123°.

Digitized by Google

α-Chlorpropionsäure, α-Brombuttersäure, α-Bromisovaleriansäure, α-Bromstearinsäure, β-Jodpropionsäure, β-Chlorpropionsäure und α-Chlorcrotonsäure erwiesen sich Benzol und $AlCl_3$ gegenüber als nicht reaktionsfähig. Die Annahme, daß die Addition aromatischer KW-stoffe an ungesättigte SS. u. Lactone bei Ggw. von $AlCl_3$ auf einer primären B. von HCl-Additionsprodd. beruhe, kann daher als befriedigende Erklärung der Rk. nicht mehr betrachtet werden. (Chemisch Weekblad 5. 655—66. 29/8. Groningen. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

H. Cousin und **H. Hérissey**, *Oxydation des Isoeugenols. Über das Dehydrodiisoeugenol.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 193—99. 1/9. — C. **1908**. II. 868.) DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und **G. Cusmano**, *Über die gefärbten Halogenhydrine ungesättigter Ketone der aromatischen Reihe.* Zur Unters. gelangten Derivate folgender zum Teil bisher unbekannter Ketone, a) *Vanillalaceton*, $(OH)(CH_3O)C_6H_3CH:CHCOCH_3$ (vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 3492). B. Aus 25 g Vanillin in 100 ccm Aceton durch 70 ccm 10%ig. NaOH. Gelbe Nädelchen (aus A. + W.), F. 129 bis 130°. b) *Methylvanillalaceton*, $(CH_3O)_2C_6H_3CH:CHCOCH_3$. B. a) Aus 5 g *Methylvanillin*, lange Nadeln, F. 42—43°, Kp. 280° (zu seiner Darst. wurde eine w. Lsg. von 25 g Vanillin in 70 ccm 10%ig. NaOH mit 16,8 ccm Dimethylsulfat versetzt), 15 ccm Aceton, 15 ccm W. u. 10 ccm 10%ig. NaOH. — b) Durch Methylierung des Vanillalacetons. Gelbe Nädelchen (aus Essigester), F. 168°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. — c) *Benzalcinnamalaceton*, $C_6H_5CH:CHCOCH:CHCH:CHC_6H_5$ (vgl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 614). B. Aus äquimolekularen Mengen von Benzalaceton und Zimtaldehyd in A. durch wenige Tropfen 10%ig. NaOH. Gelbe Nädelchen (aus Essigester), F. 109—110°. — d) *Anisalcinnamalaceton*, $CH_3OC_6H_4CH:CHCOCH:CHCH:CHC_6H_5$. B. Je 1 Mol. Anisaldehyd und Cinnamalaceton in A. werden zu 10%ig. NaOH (1 ccm für je 1 g Aldehyd) gefügt. Hellgelbe Krystalle, $C_{20}H_{17}O_2$ (aus Ä. + Essigester), F. 138°, sl. in Chlf. und Bzl., wl. in A., Methylalkohol, Ä., CCl_4 und Lg. — e) *Piperonalcinnamalaceton*, $(CH_2:O_2)C_6H_3CH:CHCOCH:CHCH:CHC_6H_5$. B. Wie d) in fast quantitativer Ausbeute. Hellgelbe Kryställchen (aus Essigester), $C_{20}H_{16}O_3$, F. 127°, sl. in Chlf. und Essigester, wl. in A. und Ä., noch weniger l. in Lg. Die gelbe, alkoh. Lsg. wird durch Alkali rötlich u. nimmt eine grüne Fluorescenz an. — f) *Methylvanillalcinnamalaceton*, $(CH_3O)_2C_6H_3CH:CHCOCH:CHCH:CHC_6H_5$. B. aus den alkoh. Lsgg. von Aldehyd und Keton durch NaOH. Hellgelbe Blättchen (aus Ä.), F. 110°. — g) *Salicylalcinnamalaceton*, $(OH)C_6H_4CH:CHCOCH:CHCH:CHC_6H_5$ (?). B. In geringer Menge aus Salicylaldehyd in wenig mehr als der ber. Menge 10%ig. NaOH mittels einer alkoh. Lsg. von Cinnamalaceton. Hellgelbe Blättchen (aus den Mutterlaugen durch Chlf.), F. 163°, l. in Alkalien unter Rotfärbung. — h) *Vanillalcinnamalaceton*, $(OH)(CH_3O)C_6H_3CH:CHCOCH:CHCHC_6H_5$ (?). B. In geringer Menge wie g). Hellgelbe M., sich mit Alkali rot färbend.

Einwirkung von Brom auf ungesättigte Ketone mit 3 Doppelbindungen $RCH:CHCOCH:CHCH:CHR$. Statt der erwarteten 2 Di- u. Tetrahalogenderivate wurde nur je ein Di- u. Tetraderivat erhalten. Während die oben beschriebenen Ketone sich mit konz. H_2SO_4 verschieden färben (CLAISENsche Rk.), zeigen die farblosen Tetrabromverbb. und Dibromhydrate der Ketone vom Typus des Dibenzalacetons diese Eigenschaft nicht mehr im Gegensatz zu den Dibromderivaten und den Monobromhydraten. Die Färbungen treten daher nur bei Ggw. von Äthylenbindungen und nach Darlegungen der Vff. nur dann auf, wenn diese Bindungen ein konjugiertes System mit der Doppelbindung des Carbonyls bilden. Aus dem Ausbleiben der Farbenrk. mit H_2SO_4 läßt sich wenigstens für die erhaltenen Tetrabromverbb. von den zwei möglichen Formeln die Konstitution

Digitized by Google

RCHBr·CHBrCOCHBrCH:CHCHBrR, folgern. Erhalten wurde: *Dibromanisalcinnamalaceton*, $C_{20}H_{18}O_2Br_2$. B. Aus einer Lsg. von 1 g Keton in trockenem Chlf. durch 0,54 g Brom in Chlf. Ganz kleine, farblose Prismen, F. 135—136°, dann sich zers., wl. in w. Bzl. unter Rotfärbung; verändert sich nicht mit trockenem HCl; l. in kons. H_2SO_4 unter schwacher Rotfärbung, die mit der Zeit unter Abscheidung eines rötlichen Nd. verschwindet. — Die entsprechende *Tetrabromverb.*, $C_{19}H_{18}O_2Br_4$ wird aus 1,5 g Aceton in Chlf. durch 1,62 g Br in Chlf. gewonnen. Weiße, kleine Nädelchen, F. 146—147° unter Zers., mit kons. H_2SO_4 sich zunächst nicht färbend, erst nach einiger Zeit violett werdend. Aus den Mutterlaugen ließen sich noch geringe Mengen einer Verb., bezw. eines Gemisches, F. 131—133°, l. in H_2SO_4 unter Rotfärbung, abscheiden. Schließlich wurde noch die *Hexabromverb.*, $C_{20}H_{16}O_2Br_6$ aus Chlf.-Lsgg. des Ketons (1 Mol.) und Broms (6 Atome) erhalten. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Ä.), F. 144°, neben einer nicht näher untersuchten *Verb.*, violettes Pulver (aus Chlf.), F. 172,5°. Die Hexabromverb. löst sich in kons. H_2SO_4 ohne Färbung, erst allmählich tritt Violettfärbung ein, die sich entfärbt unter Abscheidung eines bläulichen Nd. — *Dibrompiperonalcinnamalaceton*, $C_{20}H_{16}O_3Br_2$. B. Aus Chlf.-Lsgg. von 0,78 g Br und 1,5 g Aceton. Gelbliche Kryställchen (aus Chlf.), F. 149—150°, l. nach langem Kochen in Bzl., wl. in Essigester, l. in H_2SO_4 mit starker Färbung, beständig gegen HCl-Gas. Die entsprechende *Tetrabromverb.*, $C_{20}H_{16}O_3Br_4$, bildet ein weißes, am Licht sich rötendes Pulver, F. 147—148°, wl. in organischen Solvenzien; bei der Darst. der *Hexabromverb.* (?) wurde ein nicht analysiertes, weißviolettes Krystallpulver, F. 157°, erhalten, daneben eine gelbe, am Licht sich rötende Verb., F. gegen 70°, bei höherer Temp. sich zers., wahrscheinlich eine ungesättigte, aus dem Hexabromprod. durch Abspaltung von 2HBr entstandene Verb.

Zum Studium der Einw. von HCl wurde in einem U-Rohr auf 0,5—1 g des gut getrockneten, gepulverten Ketons HCl-Gas bis zur Gewichtskonstanz einwirken gelassen. — *Bensalaceton*, l. in H_2SO_4 unter schwacher Gelbfärbung, nimmt bei 18° 1 Mol. HCl auf unter B. von $C_{10}H_{10}O,HCl$, das sich mit W. leicht entfärbt und Bensalaceton zurückbildet; bei —18° werden $1^1/_2$ Mol. HCl aufgenommen unter B. eines rotbraunen Öles, das sich mit W. ebenfalls entfärbt unter B. des Ketons. — *Salicylaceton*, am Licht sich rötend, l. in kons. H_2SO_4 zunächst mit Gelbfärbung, die am Licht in eine rotviolette übergeht, gibt bei 18° mit HCl-Gas ein Chlorhydrat $C_{10}H_{10}O_2,HCl$, dunkelrotes Öl, das mit W. erstarrt unter Beibehaltung der Violettfärbung, die auch die Lsgg. in A., Bzl. u. Chlf. zeigen. Bei —18° wird auch nur 1 Mol. HCl absorbiert. — *Anisalaceton* gibt bei 18° das Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}O_2,HCl$, das mit W. unter Entfärbung zum Teil das Keton unverändert zurückbildet, zum Teil aber ein gelbliches Prod., F. 130°, liefert. Bei —18° entsteht das Dichlorhydrat, $C_{11}H_{12}O_2,2HCl$, gelbes Pulver, mit W. sich zers. unter Rückbildung des Ketons. — *Vanillalacetons*, l. in H_2SO_4 zu einer hellgelben Lsg., bildet bei 18° das Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}O_3,HCl$, langsam an der Luft, rasch mit W. sich zers. unter B. des Ketons, l. in Chlf. mit Rotfärbung. — *Methylvanillalaceton* absorbiert $1^1/_2$ Mol. HCl. — *Cinnamalaceton* bildet ein Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}O,HCl$; gibt in Chlf. eine violettrote Lsg., die durch W. entfärbt wird. — *Bensalpiperonalaceton*, l. in H_2SO_4 mit Rotfärbung, absorbiert 2 Mol. HCl unter B. von $C_{16}H_{14}O_3,2HCl$; W. spaltet HCl ab. Ebenso verhält sich *Bensalcinnamalaceton*, l. in kons. H_2SO_4 unter Rotfärbung; die Verb. $C_{19}H_{16}O,2HCl$, all. in Chlf. zu einer roten Lsg., liefert mit W. das Keton zurück. — *Anisalcinnamalaceton* gibt das Chlorhydrat $C_{20}H_{18}O_2,2HCl$, an der Luft u. mit W. das Keton zurückbildend; die Lsg. des Chlorhydrats in Chlf. ist dunkelrot mit Fluorescenz. Bei —18° werden fast 3 Mol. HCl addiert unter B. eines dunkelgrauen Pulvers, mit W. sich zers. — *Piperonalcinnamalaceton*, l. in H_2SO_4 unter Violettfärbung, gibt die Verb. $C_{21}H_{16}O_3,2HCl$, F. 97° unter Zers., l. in Chlf. zu einer roten Lsg. mit Fluorescenz, die mit W. sofort entfärbt wird. — In einer

Digitized by Google

Tabelle stellen Vff. die von ihnen und von VORLÄNDER und Mitarbeitern untersuchten Ketone hinsichtlich ihres Verhaltens gegen HCl zusammen, wobei sich ergibt, daß unter denselben Bedingungen bei gewöhnlicher Temp. so viele Moleküle HCl addiert werden, wie Doppelbindungen in α,β-Stellung sind. Vff. verbreiten sich noch über die beiden Reihen von Verbb., die bei Einw. von Wasserstoffsäuren auf ungesättigte, aromatische Ketone entstehen, und von denen die eine beständig und farblos, die andere unbeständig u. gefärbt ist; die Isomerie ist dem Verhältnis zwischen den beiden Addenden zuzuschreiben, welche die Verb. bilden. In den farblosen Verbb. sättigen die Wasserstoffsäuren die Doppelbindungen, doch muß wegen der Konstitution dieser Isomeren auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **38**. II. 70—97. 23/7. [10/3.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

M. Padoa und **U. Fabris**, *Über die Gleichgewichte der Hydrogenation.* Aus früheren (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 111; C. **1908**. I. 1395) und den im folgenden mitgeteilten Unterss. ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. *Mono- u. polycyclische hydrierte KW-stoffe* werden bei der Dehydrogenation durch Nickel mehr oder weniger unter B. gasförmiger KW-stoffe angegriffen. Bildet ein KW-stoff mehrere Hydrierungsprodd., so werden von diesen die höher hydrierten in stärkerem Maße angegriffen. So wird *Cyclohexan* mehr angegriffen als *Benzol;* von den untersuchten KW-stoffen wurden nur das *Tetra-* und das *Dihydrophenanthren* selbst unter Druck und das *Tetrahydronaphthalin* bei gewöhnlichem Druck nicht angegriffen. — 2. Der Druck ist von Einfluß auf die zerstörende Wrkg. des Nickels, meist beförderte der Druck, der nicht über 10 Atmosphären gesteigert wurde, die Angreifbarkeit. Im Falle des Tetrahydronaphthalins beobachtet man bei gewöhnlichem Druck Abspaltung von reinem H, bei einem Druck von etwa 3 Atmosphären B. gasförmiger KW-stoffe. — 3. Liefert ein KW-stoff mehrere Hydrierungsprodd., so kann jedes einzelne derselben wohl aus dem höchst hydrierten KW-stoff durch Ni bei einer bestimmten Temp. erhalten werden. Aber eine allmähliche Abspaltung des H läßt sich nicht durchführen. Fast immer beginnt die H-Abspaltung bei meist höherer Temp. als die ist, bei der das umgekehrte Phänomen stattfindet. Jedenfalls sind unter gewöhnlichem Druck Hydrogenation und Dehydrogenation zwei verschiedene Prozesse; in den meisten Fällen kann das Nickel beide hervorrufen, aber auf einzelne Verbb. wirkt dieser Katalysator nur in einem Sinne. Bei Druckerhöhung nähern sich die beiden Temperaturgrenzen — höchste Temp., bei der die Hydrogenation möglich ist, und niedrigste Temp., bei der der umgekehrte Prozeß stattfinden kann —, unter Druck können beide Prozesse gleichzeitig eintreten und der Vorgang ein Gleichgewicht annehmen, das Vff. näher zu erforschen gedenken.

Experimenteller Teil. I. Phenanthren. Entgegen SCHMIDT u. MEZGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4240; C. **1907**. II. 1845) liefert *Phenanthren* bei 200° im Schiffchen mit H und Ni *Dihydro-* und *Tetrahydrophenanthren*, bei 175—200° nur die Tetrahydroverb. (*Pikrat* 102—107°) und bei 175° *Dodekahydrophenanthren*, Kp. 270—275°. Letzteres ergab umgekehrt bei 220° Phenanthren neben H und KW-stoffen in langsamer, aber vollständiger Rk. *Hexahydrophenanthren* lieferte mit Ni bei 220° β-Tetrahydrophenanthren, die Tetrahydroverb. bei 200° Phenanthren. Im geschlossenen Rohr (vgl. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 818; C. **1907**. II. 468) ergab Dodekahydrophenanthren bei 280° Phenanthren, die Tetrahydroverb. dagegen bei 330° Dihydrophenanthren. — II. Naphthalin. Die *Dekahydroverb.* liefert bei 250° Naphthalin, unter Druck (etwa 2 Atmosphären) entstanden bei derselben Temp. gasförmige KW-stoffe, bei 300° fand sich daneben noch Naphthalin. Auch beim *Tetrahydronaphthalin* verhinderte Drucksteigerung die H-Abspaltung, z. B. bei 250° bildeten sich gasförmige KW-stoffe und wahr-

Digitized by Google

scheinlich Bzl. und Homologe. — III. Dekahydrofluoren liefert bei 300° mit Ni im offenen Rohr nur H, im geschlossenen Rohr gasförmige KW-stoffe. — IV. Tetrahydrobenzol wird bei 250° weniger angegriffen als z. B. Cyclohexan; unter Druck entstand bei 275° hauptsächlich *Methan*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 125—32. 2/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

G. Freylon, *Versuch zur Spaltung racemischer Amine mit Hilfe der Camphoramsäuren.* Es war zu erwarten, daß es gelingen würde, durch Vereinigung einer rac. Base mit einer opt.-akt. S. (Camphersäure) zu Verbb. zu gelangen, welche leicht zu trennen seien und bei der Verseifung die aktiven Modifikationen des Amins liefern würden. Wider Erwarten gelang eine solche Trennung nur bei dem Kondensationsprod. von α-Phenyläthylamin mit Camphersäureanhydrid und auch hier nur schwer. Zur Darst. des *α-Phenyläthylamins* wurden nach LEUCKART 10 g Acetophenon 6 Stdn. mit 20 g Ammoniumformiat im Ölbade auf 180—190° erhitzt, wobei 7 g der Formylverb., Kp_{12} 180—185°, erhalten wurden. Durch Kondensation der Base mit Camphersäureanhydrid entstand ein zähflüssiges, in Ä. ll. Produkt, welches durch mühsames Fraktionieren aus Bzl. u. A. in zwei opt.-akt. Camphoramsäuren, $COOH \cdot C_9H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)(CH_3)$, prächtige Krystalle vom F. 161—162° (Hg-Bad), $[\alpha]_D^{20} = +64{,}92$ (0,6969 g, gel. in 9,3764 g absol. A.), bezw. $-50{,}52$ (0,7292 g, gel. in 9,8259 g absol. A.), getrennt werden konnte. Die Verseifung durch sd. 30%ig. HCl konnte wegen Mangel an Material nur mit dem rechtsdrehenden Prod. ausgeführt werden und lieferte ein Amin vom Kp_{15} 81°, dessen Chlorhydrat, Krystalle aus Ä., F. 159—160°, nach rechts drehte. (Ann. Chim. et Phys. [8] **15**. 140—44. Sept.) DÜSTERBEHN.

J. Brandl, *Über Sapotoxin und Sapogenin von Agrostemma Githago.* 2. Mitteilung. Mit **E. Mayr**. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 245; C. **1906**. I. 1350.) Rohsapotoxin wurde in W. gel. mit Bleiacetat versetzt, der Nd. mit H_2S zers. nach Zusatz von A. die Lsg. filtriert, fast ganz eingedampft, mit 4 Tln. abs. A. gefällt. Das Saponin (6—7% des Rohsapotoxins), vom Vf. *Agrostemmasäure* genannt, löst sich farblos in W., von saurer Rk., ist frei von Gerbesäure, mit Bleiacetat weißliche Fällung, mit viel Barytwasser weißer Nd. Konz. H_2SO_4 löst sie mit gelber, allmählich in Rot übergehender Farbe, HNO_3 mit gelbroter; NH_3 und Eisenchlorid geben in ihrer wss. Lsg. gelbe Farbe. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht FEHLINGsche Lsg. Zus. 0,13 u. 0,22% Asche, C 54,29 u. 54,37%, H 7,27 u. 7,62%. Mol.-Gew. 2768, 2660, 2328. Bei der Spaltung mit verd. H_2SO_4 entsteht wie bei der Spaltung von Agrostemma-Sapotoxin an rohem Sapogenin 38,1% der angewandten Säure. Im wss. Filtrat davon wurde gefunden an Glucose berechnet 50,67%. Was die Zuckerarten, die bei der Spaltung der Saponine entstehen, anlangt, so sind Glucose und Galaktose, wahrscheinlich auch Arabinose, im Spaltungszucker vorhanden. — *Sapogeninester-Kaliumsalz*, $C_{36}H_{55}O_{10}K$ (Mol.-Gew. 686). — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Sapogeninester-Kaliumsalz ließ sich ein krystallinisches Monomethylsapogenin, ein Di- und Hexamethylsapogenin (diese nicht krystallisiert) darstellen. Ebenso aus Sapogeninkalium ein Mono-, Di- u. ein Hexamethylsapogenin. — *Monomethylsapogenin*, wl. in Ä., aus 50%ig. A. Stäbchen. Bei 160° Sinterung, über 170° Gasentw. Zus. $C_{36}H_{56}O_{10}$. — *Dimethylsapogenin*, $C_{37}H_{58}O_{10}$, kein bestimmter F., über 135° Gasentw. — *Hexamethylsapogenin*, $C_{41}H_{68}O_{10}$, l. in Ä., sintert gegen 140°, gegen 150° Gasentw. — Durch Zusammenschmelzen mit KOH gelang es, das Sapogenin zu einer krystallinischen S. abzubauen, die auch im Hundekot nach Saponinfütterung aufgefunden wurde. Zus. $C_{30}H_{46}O_4$. Aus absol. A. Nadeln, aus verd. A. rhombische Krystalle, in allen organischen Lösungsmitteln unl. oder wl., bei 290° noch nicht geschmolzen. Der *Dimethylester* aus verd. A.

Digitized by Google

oder Methylalkohol schöne Nadeln, F. 231—232°, Zus. $C_{29}H_{50}O_4$ (Mol. 486). — Der Agrostemmasäure kommen die gleichen Wrkgg. wie dem Agrostemmasapotoxin zu. Sie bewirkt in einer Verdünnung von 1:10000 innerhalb 2 Min. Hämolyse, tötet nach intravenöser Injektion von 15 mg pro kg Kaninchen, subcutan eingeführt von 30—50 mg pro kg Meerschweinchen unter den gleichen Erscheinungen wie das Agrostemmasapotoxin. Über Wrkg. des Kornrademehls u. der Agrostemmasaponinsubstanzen bei Einführung in den Magen von Hühnern, Tauben, Hund cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 245—68. 24/8. München. Pharmakol. Inst d. K. Tierärztl. Hochschule.) RONA.

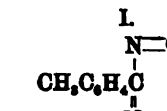
Treat B. Johnson und **Walter F. Storey**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Die Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf einige Imidchloride.* 35. Mitteilung. WHEELER und BRISTOL (Amer. Chem. Journ. **33**. 448; C. **1905**. I. 1711) haben gezeigt, daß bei Einwirkung von Kaliumthiocyanat auf die Imidchloride 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin, 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin und 2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin unter gewissen Bedingungen Isothiocyanate gebildet werden, haben aber nicht nachgewiesen, daß dabei intermediär Thiocyanate entstehen. Zum ersten Mal haben JOHNSON und MC COLLUM (Amer. Chem. Journ. **36**. 136; C. **1906**. II. 1063) vom 2-Äthylmercapto-5-äthoxy-6-chlorpyrimidin ausgehend die molekulare Umlagerung eines Thiocyanats in das Isothiocyanat beschrieben. Die vorliegende Abhandlung betrifft die *Einw. von KCNS auf 2-p-Toluidino-6-chlorpyrimidin*, *2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin* und *2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin*. Die Einw. von KCNS auf die von WHEELER u. BRISTOL benutzten Imidchloride wurde von neuem untersucht. Zur Darst. von 2-p- u. 2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin wurde 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin durch Erwärmen mit p-, bezw. o-Toluidin in die entsprechenden 2-Toluidino-6-oxypyrimidine übergeführt und diese mit $POCl_3$ oder PCl_5 behandelt. Die Toluidino-6-chlorpyrimidine sind im Gegensatz zu der entsprechenden 2-Äthylmercaptoverb. beim Kochen mit A. beständig. Mit KCNS reagieren sie unter normalen Bedingungen nicht; denn bei 7-stdg. Kochen mit KCNS in A. oder Aceton bleiben sie unverändert. Dagegen reagiert *2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin*, das durch Einw. von PCl_5 auf 2-p-Tolyl-4-methyl-6-oxypyrimidin (GLOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2658) erhalten wurde, glatt mit KCNS u. gibt in guter Ausbeute das entsprechende *6-Thiocyanat* (I., R = SCN). Dieses Thiocyanat ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig u. gibt mit Thiobenzoesäure in quantitativer Ausbeute *2-p-Tolyl-4-methyl-6-thiopyrimidin* (IV.). Beim Erhitzen über den F. wird das Thiocyanat in ein Gemisch des Isothiocyanats (I., R = NCS) mit einer scheinbar polymeren Form desselben (F. 204°) umgewandelt. Das Isothiocyanat reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit wss. NH_3 unter B. des 6-Thioharnstoffs (I., R = $NHCSNH_2$).

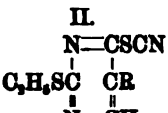
WHEELER u. BRISTOL (l. c.) erhielten bei 3—15-stdg. Digerieren der oben angegebenen Imidchloride mit KCNS in Toluol oder A. die entsprechenden Isothiocyanate. Vff. fanden, daß die Thiocyanate (II., R = H, CH_3, Br) in praktisch quantitativen Ausbeuten isoliert werden können, wenn man die Digestionsdauer auf 20—60 Min. beschränkt. Diese Thiocyanate sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und können unverändert aus A. umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen über den F., oder bei längerem Digerieren mit A. lagern sie sich glatt in die Isothiocyanate um. Im letzteren Falle reagieren die Isothiocyanate mit dem A. und geben die entsprechenden 6-Thiourethanpyrimidine.

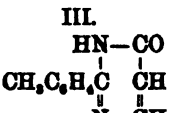
Experimentelles. Mit **E. V. Mc Collum**. *2-Äthylmercapto-6-thiocyanpyrimidin*, $C_7H_7N_3S_2$ (II., R = H). Eine Lsg. von 3,9 g KCNS in 40 ccm 95%igem A. versetzt man mit 7 g 2-Äthylmercapto-6-chlorpyrimidin, erwärmt 20 Minuten lang auf dem Dampfbade u. filtriert vom unl. KCl ab. Aggregate rechtwinkeliger Prismen

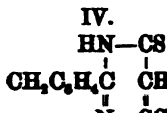
Digitized by Google

(aus A.), F. 82° ohne Aufbrausen. Ist unl. in Alkali und reagiert mit NH_3 oder Anilin bei 100° nicht. Sll. in Aceton. Aus den alkoh. Mutterlaugen kann *2-Äthylmercapto-6-thioäthylurethanpyrimidin* (WHEELER und BRISTOL, l. c.) isoliert werden. Quantitativ erhält man das Thiocyanpyrimidin aus dem 6-Chlorpyrimidin durch Kochen mit KCNS in Aceton. Aus dem Thiocyanpyrimidin entsteht bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 80—90° oder beim Destillieren *2-Äthylmercapto-6-isothiocyanpyrimidin*. Nicht krystallisierendes Öl, $Kp._{45}$ 200—205°, aus dem sich beim Stehen langsam eine gelbe, krystallinische Verb., F. 175—177°, ausscheidet. Letztere reagiert mit NH_3 nicht und stellt wahrscheinlich eine *polymere Form des Isothiocyanats*, $(C_7H_7N_3S_2)_x$, dar. Das ölige Isothiocyanat selbst reagiert sofort mit wss. NH_3 unter B. von 2-Äthylmercapto-6-thioharnstoffpyrimidin, F. 214° (vgl. WHEELER und BRISTOL, l. c.).

I. 

II. 

III. 

IV. 

2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiocyanpyrimidin, $C_8H_9N_3S_2$ (II., R = CH_3). B. 5 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin und 3,5 g trockenes KCNS kocht man 1 Stde. lang mit 25 ccm absol. A., verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt noch vorhandenes KCl durch Verreiben mit k. W., extrahiert mit Ä., behandelt das Ätherextrakt mit 10%iger NaOH und krystallisiert den unl. Anteil aus 95%igem A. Gut entwickelte Prismen, F. 95° ohne Aufbrausen. Aus der alkal. Lsg. scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiourethanpyrimidin* (WHEELER und BRISTOL, l. c.) als bald erstarrendes Öl aus. Gedrungene Prismen (aus 95%ig. A.), F. 90°. Ein Gemisch der beiden Verbb. schm. bei 89—90°. Das Thiocyanat reagiert mit NH_3 oder Anilin nicht, löst sich aber in k. Essigsäure ohne merkbare Wärmeentw. unter B. einer in Alkali l. Verb., F. 179—180°, die wahrscheinlich *2-Äthylmercapto-5-methyl-6-thiopyrimidin* darstellt. — *2-Äthylmercapto-5-brom-6-thiocyanpyrimidin*, $C_7H_6N_3S_2Br$ (II., R = Br). B. 5 g 2-Äthylmercapto-5-brom-6-chlorpyrimidin kocht man mit 2,5 g KCNS 20 Min. lang in 50 ccm 95%ig. A. und filtriert die h. Lsg. Prismen, F. 81—82°, sll. in Aceton, Lg., w. A., Bzl., unl. in NaOH. NH_3 wirkt beim Erwärmen nicht ein. Bei Einw. von Thioessig- oder Thiobenzoesäure entsteht *2-Äthylmercapto-5-brom-6-thiopyrimidin* (WHEELER u. BRISTOL, l. c.), F. 198° unter geringem Aufbrausen. Bei 2-stdg. Erwärmen auf 150—160° lagert sich das Thiocyanat um. Das entstandene Isothiocyanat, F. 75 bis 80°, reagiert sofort mit NH_3 unter B. von *2-Äthylmercapto-5-brom-6-thioharnstoffpyrimidin*, F. 219—220° (WHEELER und BRISTOL, l. c.).

2-o-Toluidino-6-oxypyrimidin, $C_{11}H_{11}ON_3$ (III.), entsteht aus 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin bei dreitägigem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge o-Toluidin. Prismen (aus A. oder Essigsäure), F. 219—220°, wl. in A., l. in Alkali. Wird es mit $POCl_3$ erwärmt bis die HCl-Entw. aufhört, so entsteht *2-o-Toluidino-6-chlorpyrimidin*, $C_{11}H_{10}N_3Cl$, mkr. Krystalle (aus A.), F. 78°. NH_3 wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das 6-Chlorpyrimidin nicht ein, dagegen wird bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140—150° quantitativ *2-o-Toluidino-6-aminopyrimidin*, $C_{11}H_{12}N_4$, gebildet. Aggregate kleiner Prismen (aus verd. A.), F. 124°, sll. in A. Bei 6-stdg. Kochen mit der äquimolekularen Menge Anilin in Bzl. geht das 6-Chlorpyrimidin in *2-o-Toluidino-6-anilinopyrimidin*, $C_{17}H_{16}N_4$ (hexagonale Prismen aus verd. A., F. 128°), über. Hydrochlorid, $C_{17}H_{16}N_4 \cdot HCl$, schlanke Nadeln (aus verd. HCl), F. 126°. — *2-p-Toluidino-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$, entsteht analog wie die o-Verb. Nadelkrusten (aus Essigsäure), F. 270—271°, wl.

Digitized by Google

in w. A., Aceton, sd. W., k. Essigsäure. — *2-p-Toluidino-6-chlorpyrimidin*, $C_{11}H_{10}N_3Cl$, Prismen (aus A.), F. 112—113°. — *2-p-Toluidino-6-anilinopyrimidin*, $C_{17}H_{16}N_4$, Nadeln (aus A.), F. 135°, unl. in h. W. Hydrochlorid, $C_{17}H_{16}N_4 \cdot HCl$, Prismen, die sich bei 134° zers., sll. in h. W. und A. — *2-β-Naphthylamino-6-oxypyrimidin*, $C_{14}H_{11}ON_3$, aus β-Naphthylamin und 2-Äthylmercapto-6-oxypyrimidin, Nadelkrusten (aus A.), F. 270°, unl. in h. W., wl. in A. — *2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin*, $C_{12}H_{11}N_2Cl$, gut entwickelte Prismen (aus A.), F. 107°. Geht bei 1½-stdg. Kochen mit KCNS in alkoh. Lsg. in *2-p-Tolyl-4-methyl-6-thiocyanpyrimidin*, $C_{13}H_{11}N_3S$ (I., R = SCN), über. Farnartige Krystalle (aus A.), F. 123°. Beim Erwärmen mit Anilin oder wss. NH_3 auf 100° wird es nicht verändert. Dagegen geht es bei gelindem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Thiobenzoesäure in *2-p-Tolyl-4-methyl-6-thiopyrimidin*, $C_{12}H_{12}N_2S$ (IV.), über. Schlanke Prismen (aus A.), F. 114°. Bei 2½-stdg. Erhitzen auf 130—135° wurde bei einem Vers. aus dem Thiocyanat eine mit NH_3 nicht reagierende *Verb.* von der Zus. $(C_{13}H_{11}N_3S)_x$ (strahlenförmig angeordnete Prismen aus A., F. 207—208°) erhalten, die wahrscheinlich eine polymere Form des Isothiocyanats darstellt. Bei einem anderen Vers. wurde nach 2-stdg. Erhitzen auf 130—135° ein Öl erhalten, das bei zweitägiger Berührung mit wss. NH_3 in *2-p-Tolyl-4-methyl-6-thioharnstoffpyrimidin*, $C_{13}H_{14}N_4S$ (I., R = $NHCSNH_2$), überging. Unregelmäßige, gelbe Prismen (aus A.), F. 145 bis 146°. — 2-p-Tolyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin bleibt bei 2-stdg. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150—160° unverändert, liefert aber bei 2-stdg. Erhitzen auf 180—190° in guter Ausbeute *2-p-Tolyl-4-methyl-6-aminopyrimidin*, $C_{12}H_{13}N_3$ (I., R = NH_2). Hexagonale Tafeln (aus A.), F. 178—179°. — *2-p-Tolyl-4-methyl-6-anilinopyrimidin* entsteht aus dem 6-Chlorpyrimidin beim Erwärmen mit Anilin in Bzl. als Hydrochlorid ($C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$, Nadelkrusten aus A., F. 269—270° unter Aufbrausen) bei 6-stdg. Erwärmen mit der gleichen Menge Anilin in Bzl. *Freie Base*, $C_{18}H_{17}N_3$ (I., R = NHC_6H_5), Nadeln (aus A.), F. 120—121°. (Amer. Chem. Journ. **40**. 131 bis 147. Aug. [1/3.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEX.

Oskar Baudisch, *Zur Kenntnis der Bindung des Schwefels im Keratinmolekül.* Vorläufige Mitteilung. Nach BREINL u. BAUDISCH (Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 159; C. **1907**. II. 413) kann der in menschlichen Haaren enthaltene S durch Kochen mit 30%igem H_2O_2 vollständig zu H_2SO_4 oxydiert werden. Dabei wird der S auch als solcher abgespalten, wie durch rechtzeitige Unterbrechung der Oxydation und Dampfdest. gezeigt werden kann. Es gelang dem Vf. im Gegensatz zu GRAND-MOUGIN (Chem.-Ztg. **31**. 171; C. **1907**. I. 1604), aus *Wolle* (selbstgewaschene australische Fließwolle) mit sirupöser Phosphorsäure bei fünfwöchentlichem Stehen im Dunkeln intensiven Geruch nach SO_2 zu erhalten u. so die Angaben RAIKOWS (Chem.-Ztg. **29**. 900; **31**. 539; C. **1905**. II. 970; **1907**. II. 754) vollständig zu bestätigen. Wurden 10 g Wolle mit 50 ccm 30%ig. neutralem H_2O_2 bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln stehen gelassen, so zeigte die mürbe gewordene Wolle saure Reaktion, wahrscheinlich herrührend von einer Oxydation des in der Wolle enthaltenen SO_2 zu SO_3, wodurch die Annahme, daß ein Teil des S in den Eiweißkörpern, besonders dem Keratin, an O gebunden ist, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. *Chlorierte Wolle* gibt dagegen mit sirupöser Phosphorsäure keine Spur von SO_2, danach dürfte die Chlorierung einen direkten Einfluß auf das Keratin-S-Atom ausüben. (Chem.-Ztg. **32**. 620. 27/6. Chem. Lab. der Firma I. GINZKEY, Maffersdorf, Böhmen.) BLOCH.

Digitized by Google

Physiologische Chemie.

J. Camo, *Oleanderöl.* Die Samen von Nerium oleander enthalten 16% fettes Öl von brauner Farbe und scharfem Geschmack, von welchem dem Vf. 24 g zur Verfügung standen. VZ. 202 u. 203, REICHERT-MEISSLsche Zahl 10,26, Jodzahl 88, scheinbare Acetylzahl 30,4, wahre Acetylzahl anscheinend 0, Unverseifbares 19,5%. Das Unverseifbare bestand aus Phytosterin und Wachs. Das Oleanderöl ist demnach charakterisiert durch die Ggw. flüchtiger l. SS. und einer beträchtlichen Menge von Unverseifbarem. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 441—44. August. Marseille.) DÜSTERBEHN.

Mitsumaru Tsujimoto, *Japanisches Teeöl.* Tsubaki- und Sasanquaöl (S. 333) werden von europäischen Ölchemikern gewöhnlich als „Teeöl" bezeichnet — ersteres wird auch manchmal „Camelliaöl" genannt —, in Japan aber nie. Das japanische *Teeöl* stammt aus den Samen des japanischen Teebaumes (Thea sinensis L.), der besonders in Jamato, Fotomi u. Suruga kultiviert wird. Der kugelförmige Samen (Durchmesser etwa 1 cm) hat eine bräunliche, ziemlich harte Schale; der hellgelbe Kern enthielt a) von Tokyosaat 15,6% W., 23,9% Öl u. 2,76% Asche, b) von Uji 6,46% W., 26,23% Öl und 2,59% Asche. Das aus enthülster Tokyosaat im Laboratorium durch Pressen gewonnene Öl, eine orangegelbe Fl. von unangenehmem Geruch u. bitterem Geschmack, zeigte $D.^{15}$ 0,9178, SZ. 0,74, VZ. 191,91, HÜBLsche Jodzahl 90,42, HEHNERsche Zahl 95,6, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,66, Refraktionszahl bei 20° 1,4707. Das Öl, ll. in üblichen Ölsolvenzien, wird bei —10° fest, beim Elaidintest nach 2 Stdn. zähflüssig u. erstarrt dann nach 24 Stdn. zu einer butterartigen M. Die Gesamtfettsäuren des Teeöls, eine bei Zimmertemp. weiße, krystallinische, halbfeste M., zeigen $D.^{98}$ 0,8445, F. 33,5°, Neutralisationszahl 197,6, mittleres Molekulargewicht 283,91 und HÜBLsche Jodzahl 92,86. Zu Handelszwecken ist Teeöl bisher in Japan nicht gewonnen worden; es kann zu denselben Zwecken wie Tsubaki- u. Sasanquaöl dienen; zu Speisezwecken müßte es wegen der Ggw. eines saponinartigen Körpers erst sorgfältig raffiniert werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **15**. 224. Sept.) ROTH-Cöthen.

Philippe Malvezin, *Über den Ursprung der Farbe der roten Trauben.* Im Anschluß an die Mitteilungen von J. LABORDE (S. 527) berichtet Vf. über die Ergebnisse der von ihm in Gemeinschaft mit **Saunier** ausgeführten Verss. — Erhitzt man einige grüne Kerne von roten Medoctrauben oder weißen Muskatellern im offenen Kolben mit W. auf 85°, so färbt sich die Fl. im Laufe von 17 Stdn. ziemlich intensiv gelb, nach 24 Stunden prächtig weinrot. Wird das Erhitzen unter Luftabschluß vorgenommen, so unterbleibt der Übergang der gelben Färbung in Rot. Ebenso geben die Blätter, Ranken etc. der Weinstöcke beim Erhitzen mit W. auf 85° innerhalb 46—65 Stdn. eine gelbe Färbung, die aber an der Luft nicht in Rot übergeht. — Vff. folgern, daß bei ihren Verss. eine einzige chromogene Substanz sich unter dem gemeinsamen Einfluß von Luft und Hitze, wahrscheinlich auch von Licht umwandelt, und daß die gleichen Umwandlungen in der Natur in Ggw. geeigneter Enzyme vor sich gehen. Die B. von rotem Farbstoff aus den Kernen weißer Trauben ist in der Natur unmöglich; wahrscheinlich fehlen in diesen Trauben die spezifischen Enzyme. Die chromogene Substanz scheint in den Blättern und Zweigen bereits zu existieren, aber in einer noch ungenügend ausgebildeten Form, um sich unter dem Einfluß von Hitze, Licht und Oxydation umwandeln zu können. Der rote, peroxydierte, umgeschlagene Farbstoff kann sich in der Hitze

Digitized by Google

wieder lösen und seiner Lsg. die ursprüngliche prächtige rote Farbe von neuem mitteilen, indessen hört diese Fähigkeit nach einigen abwechselnden Oxydationen und Wiederauflösungen auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 384—86. [17/8.*].)
DÜSTERBEHN.

A. Goris, *Neue Untersuchungen über die Chemie der frischen Colanuß; Darstellung des krystallisierten Colatins.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. d. Sciences Pharmacol. s. C. **1907**. II. 417; **1908**. I. 535; vgl. auch CHEVALIER und GORIS, C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 354; C. **1907**. II. 1003.) Nachzutragen in folgendes: Als Ausgangsmaterial zur Darst. des Colatins, sowie zur Herst. der pharmazeutischen Colapräparate ist das Pulver der sterilisierten Colanüsse zu verwenden, welches bereits Handelsartikel ist. — Zur Reinigung des Colatins behandelt man dieses mit großen Mengen von Ä., in dem es sich langsam löst, während einige Verunreinigungen und bisweilen auch ein zweiter krystallinischer Körper ungel. bleiben. Letzterer scheidet sich aus seiner Acetonlsg. auf Zusatz von Chlf. in harnsäureähnlichen Krystallen vom F. 257—258°, die durch $FeCl_3$ grün gefärbt werden, ab. — *Colatin*, $C_8H_8O_4$, prismatische Nadeln, F. 148° (MAQUENNEscher Block), swl. in W., und zwar um so weniger, je reiner sie sind, ll. in A., Holzgeist, Aceton, Eg., swl. in Ä., praktisch unl. in Bzl., Chlf. und Lg., bilden leicht übersättigte Lsgg. Optisch inaktiv. Wird durch $FeCl_3$ smaragdgrün gefärbt; durch NH_3 oder Natronlauge wird diese Färbung rot, durch Soda violett. Das Colatin rötet blaues Lackmuspapier schwach, zers. aber $KHCO_3$-Lsgg. nicht, reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. in der Hitze, fällt Bleiacetat, $K_2Cr_2O_7$ und Kupferacetat, nicht aber Brechweinstein und Eiweiß, dagegen Gelatine in konz. Lsg., doch ist der Nd. in der Hitze und in mehr W. l. Die wss. Colatinlsg. entfärbt Jod und erzeugt mit Brom einen gelblichen Nd., fällt dagegen im Gegensatz zum Colatanin von KNOX und PRESCOTT Chinin nicht; in Ggw. von Alkalien und Oxydasen rötet sie sich allmählich und scheidet schließlich einen roten Nd., ein sogen. Rot, ab. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **18**. 345—54. [25/6.] Paris.)
DÜSTERBEHN.

S. Artault de Vevey, *Die einheimischen Euphorbien. Euphorbia Peplus L.* Vf. hat in dem Kraut von Euphorbia Peplus L. ein ausgezeichnetes Mittel gegen Asthma, veraltete Katarrhe etc. erkannt, das in seiner Wirkung das Kraut von Euphorbia pilulifera um das Doppelte übertrifft. Die Wrkg. dieser Pflanze beruht auf ihrem Gehalt an Oleoresin; Alkaloide u. Glucoside sind in ihr nicht enthalten. In 100 g frischer Pflanze (samt Wurzel) fand Vf. 88% W., 0,75% Gummi, 4,80% Oleoresin, 0,75% organische Substanz, 3,55% Chlorophyll, 2,15% Salze. Die frische Pflanze enthält äpfelsaure und weinsaure Salze, die Asche Calciumcarbonat u. -phosphat. Das Oleoresin ist l. in W. und A. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **15**. 444—48. August.)
DÜSTERBEHN.

W. Lubimenko, *Physiologische Untersuchung über die Entwicklung von Früchten und Samen.* Die Atmosphäre einer Fruchtkapsel, welche die Samenkörner umhüllt, untersucht an jungen Früchten von Colutea arborescens, hat höheren Druck als die Außenluft; ihre Zus. ist meist von der der letzteren abweichend, da die aus der Respiration der Samenkörner stammende CO_2 nur langsam nach außen diffundiert. Jedoch hindert die in den grünen Teilen der Fruchtkapsel vor sich gehende Assimilation eine Anhäufung der CO_2, die auch im Dunkeln einen bestimmten Wert vermöge der Diffusion nicht überschreitet. Läßt man durch geeignete Schnitte die Außenluft direkt mit dem Samen in Verb. treten, so ändern sich Form u. Trockengewicht der Samenkörner; zur normalen Entw. gehört eine bestimmte Atmosphäre,

Digitized by Google

die zu schaffen und zu erhalten eine der Funktionen der Fruchtkapsel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 435—37. [24/8.*].) LÖB.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten.* I. *Die „Ausflußzeit" des Blutserums einiger Meeres- und Landtiere* (cf. S. 717). Die Unterss. werden an Blutserum von Wirbeltieren fortgesetzt (von Selachiern aufwärts bis zu Säugetieren). Alle Resultate werden zusammengestellt, aufsteigend in der Tierreihe und nach steigender Ausflußzeit. Die Viscosität des Blutplasmas geht der feineren Organisation der Tiere nicht parallel. Die Viscosität der Körperflüssigkeiten der niederen Tiere bis zu den Mollusken (Gasteropoden) aufwärts ist nur wenig höher als die des Meerwassers. Die Kephalopoden (Oktopus und Eledone) fallen aus der Reihe vollständig heraus, da ihr Blut unter allen untersuchten Fll. die größte Viscosität besitzt. Dazwischen stehen die Vögel, Crustaceen, Amphibien, Fische und Säugetiere. Die Blutsera der Säugetiere haben eine recht verschiedene Viscosität; Unterschiede im Verhältnis 1 : 1,8 kommen vor. Bei den Selachiern und Crustaceen geht die Koagulation langsam, in mehreren Stufen, vor sich unter ständiger Viscositätszunahme. Durch besondere Verss. mit gefrorenem und langsam aufgetautem Serum von Säugetierblut wird gezeigt, daß die Viscosität dem Gehalt an Kolloidsubstanzen ungefähr parallel geht; in der Tat steigt der Gehalt an Proteinstickstoff mit der Viscosität (s. folgendes Ref.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 792—802. 21/6.* Neapel. Physiol. Lab. der Zoologischen Station.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Bottazzi, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten.* II. *Der Proteinstickstoffgehalt im Blutserum verschiedener Tiere* (cf. S. 717). Das Tannin fällt nur die Proteine, nicht den Harnstoff und die harnsauren Salze, die sich in dem Blutserum oder den Körperflüssigkeiten vieler Tiere finden. Der Vf. verwendet eine bei 15° gesättigte, filtrierte Lsg. von Tannin Merck mit Zusatz von Chlf. Der Stickstoff des Nd., der mit Tanninlsg. ausgewaschen wird, wurde nach KJELDAHL bestimmt. Das Meerwasser (Neapel) enthält etwa 0,0007 Vol.-% N. Es werden Fll. von Sipunculus, von Holothurien, Seeigeln, Seesternen, Oktopoden, Krebsen, Fischen, Fröschen, Hühnern und von Säugetieren untersucht. Bei den niedersten Tieren ist der N-Gehalt am geringsten und am konstantesten (ca. 0,009 Vol.-%). Beim Aufsteigen in der Tierreihe (Eledone, Oktopus, Maja etc.) steigt der N-Gehalt plötzlich stark an, doch schwanken die einzelnen Werte stark (bis zum Verhältnis 1 : 3). Beim Oktopus findet der Vf. den höchsten Wert 1,66 Vol.-%. Der Gehalt an Proteinen geht der Viscosität parallel. — Der Vf. findet nach der Tanninmethode in dem Blutserum von Wirbeltieren einen Proteingehalt von 5—8,5%, in vollständiger Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Daten anderer Forscher. Säugetiere, die nahe verwandt sind, können einen sehr verschiedenen Proteingehalt im Blutserum haben; ebenso Individuen derselben Spezies. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 16—26. 5/7.* Neapel.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Bottazzi, **G. Buglia** und **A. Jappelli**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Flüssigkeiten.* III. *Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Viscosität und der Oberflächenspannung von Blutserum während der Dialyse* (cf. S. 717 und vorst. Ref.). Die Vff. arbeiten meist mit Ochsenblutserum. Der Abfall des Leitvermögens ist stets in den ersten zwei Stunden der Dialyse am stärksten und schreitet allmählich immer langsamer fort. Eine ähnliche Änderung macht die Oberflächenspannung durch. Beide Erscheinungen sind in filtriertem und nicht filtriertem Serum wenig verschieden. Anders die Viscosität: Filtriert man vor der Best. der Ausflußzeit, so sinkt die Viscosität nach einem geringen Anstieg gleich

Digitized by Google

zu Beginn der Dialyse; filtriert man nicht, so ändert sich die Viscosität anfangs wenig, steigt dann stark an, wenn die Ausflockung beginnt, um nach dem Absitzen des Globulins wieder zu fallen. Die Ausflockung setzt nach 5—6 Stdn. ein. Der Abfall des Leitvermögens wird durch die Diffusion der Elektrolyte, die auch die Fällung des Seroglobulins bestimmt, vollständig erklärt. Die Viscositätsabnahme des filtrierten Serums rührt von der Verarmung des Serums an Kolloiden her; auch das darauf folgende schwache Ansteigen der Viscosität erklärt sich einfach (B. einer kolloidalen Lsg. aus dem Globulingel oder Vergrößerung der ultramikroskopischen Globulinkörnchen). Die konstante Abnahme der Oberflächenspannung ist weniger leicht zu erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 49—57. 19/7.* Neapel. Lab. f. exper. Physiol. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

A. Verda, *Antikörper, Cytotoxine und Serumreaktionen.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der waadtländischen pharmazeutischen Gesellschaft. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **46**. 503—7. 8/10. [14/6.*] Lausanne.) Guggenheim.

Julius Wohlgemuth, *Zur Kenntnis des im menschlichen Pankreassaft enthaltenen Hämolysins.* II. Mitteilung (vgl. Biochem. Ztschr. **4**. 271; C. **1907**. II. 343). Inaktiver menschlicher Pankreassaft macht keine Hämolyse, trotzdem er starke lipolytische Eigenschaften besitzt. Aktiviert man ihn durch Enterokinase oder $CaCl_2$ oder durch längeres Stehenlassen, so nimmt der Saft gleichzeitig die Fähigkeit an, rote Blutkörperchen unter bestimmten Bedingungen zu lösen. Versetzt man inaktiven Saft mit Lecithin allein, so genügt dies bereits, um ihn hämolytisch wirksam zu machen, ohne daß er dabei tryptische Eigenschaften angenommen hat. Hier dürfte der Eintritt der Hämolyse auf die vom Vf. (l. c.) schon früher beobachtete Lecithidbildung zurückzuführen sein. Die Hämolysinwirkung kommt möglicherweise so zustande, daß durch das aktiv gewordene Trypsin alsbald Lecithin aus irgend einem Eiweiß-Lecithid komplex abgespalten wird, das so disponibel gewordene Lecithin den hämolytischen Amboceptor des Pankreassaftes (Lipase?) komplettiert, und in dieser Weise das hämolytisch wirksame Lecithid zustande kommt. Man muß aber auch an die Möglichkeit denken, daß vielleicht eine Kombination von lipolytischer und tryptischer Wrkg. vorliegt. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 1304—5. 13/7. Berlin. Experim.-biolog. Abtlg. des Pathol. Inst. der K. Charité.) Proskauer.

L. v. Liebermann und **B. v. Fenyvessy**, *Über seifenartige Verbindungen als Komplemente.* In der vorliegenden Arbeit wird der Vers. gemacht, die Komplementwirkung auf einen chemischen Prozeß zurückzuführen. Die mitgeteilten Verss. führen zu dem Schlusse, daß die Komplemente, und zwar einstweilen nur jene der komplexen *Hämolysine*, den Seifen-Eiweißverbb. (oder Gemengen) ähnlich gebaute Körper vorstellen, in denen sowohl das Oleinat, als auch das Eiweiß durch andere Verbb. von ähnlicher Wrkg. vertreten sein können. — Die Arbeit hebt außerdem alle jene Übereinstimmungen hervor, die zwischen künstlichen und natürlichen Komplementen bestehen, und fügt neues Material zu dem vorhandenen hinzu, welches die Ansicht der Vff. stützt. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 1270—72. 6/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) Proskauer.

L. v. Liebermann und **B. v. Fenyvessy**, *Isolierung und Reinigung der Immunkörper hämatolytischer Immunsera.* Es gelingt mit Hilfe von verd. HCl, die an die roten Blutkörperchen gebundenen Immunkörper abzuspalten. Die bei sorgfältigster Innehaltung der von den Vff. gegebenen Vorschriften erhaltenen Lsgg. wirkten auf Schweineblutkörperchen stark agglutinierend und hämatolytisch. Auf Blutkörperchen von anderen Tierarten waren sie wirkungslos. Die Wrkgg. der Extrakte

Digitized by Google

sind also spezifisch. — Von diesen salzsauren Extrakten ließen sich weiter Lagg. von erheblicher spezifischer, agglutinierender und hämatolytischer Wirksamkeit herstellen, welche sich selbst den empfindlichsten Eiweißreagensien gegenüber als eiweißfrei erwiesen. Die wirksamen Substanzen können auch noch durch Dialyse gereinigt werden, da sie tierische Membran nicht passieren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 274—80. 15/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann, *Hämagglutination und Hämolyse.* Die Arbeit von M. v. EISLER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 46. 353) gibt dem Vf. Veranlassung, nochmals auf die Frage zurückzukommen, ob die Hämagglutination und Hämolyse, durch Ricin und Hämolysin hervorgerufen, eine Säurewrkg. sei. Vf. legt dar, weshalb er die *Wirkung des Ricins und der Immunkörper* nicht für eine allgemeine Säurewrkg., sondern für die Wrkg. gewisser Substanzen hält, die er für SS. ansieht, daß ferner das Ricin hämolytisch wirkt, und zwar ist die Hämolyse eine Konsequenz der Agglutination. Dagegen ist die Hämolyse durch hämolytisches Serum, wie Vf. stets erklärt hat, kein dem obigen analoger Vorgang. — Die inaktivierende Wrkg. von Laugen richtet sich in erster Linie gegen das Komplement, aber auch gegen die Wrkg. des Immunkörpers. Schließlich folgen Bemerkungen über das Verhalten hydrolysierender Salze, insbesondere der *Seifen.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 47. 372—78. 31/7. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Otto Krummacher, *Die Lösungswärme des Fleisch- und Eiweißharns des Hundes.* Um die spezifische Wärme des Harns zu bestimmen, führt der Vf. den Lagg. durch Verbrennung gewogener Rohrzucker- oder Campherpastillen bekannte Energiemengen zu. Die spezifische Wärme von Harnstofflösungen ändert sich streng linear mit dem Prozentgehalt an Harnstoff und läßt sich daher leicht interpolieren. Als Lösungswärme wird weder die „letzte", noch die erste genommen, sondern die, welche den physiologischen Verhältnissen entspricht. Nur beim Harnstoff ist die Lösungswärme von der Konzentration unabhängig (3,54 Cal. pro Mol.). Für die Salze kann mit dem Maximalwert der Verdünnungswärme gerechnet werden. Zu den Lösungsverss. wird völlig trockenes Material verwandt. Die Lösungswärme des Harnstoffs nimmt nach den in Frage kommenden spezifischen Wärmen mit steigender Temp. etwas zu (um ca. 0,06% pro Grad), doch berücksichtigt der Vf. diese Änderung nicht. — Für 1 g Trockensubstanz aus Fleischharn (34,52% N) ergibt sich bei Zimmertemp. eine Lösungswärme von 40,05 cal., für 1 g Trockensubstanz aus Eiweißharn (Fütterung mit Muskelfleisch, das mit w. W. ausgezogen ist), wobei der Prozentgehalt an N 39,95 betrug, werden 47,65 cal. gefunden. (Ztschr. f. Biologie 51. 317—34. München. Phys. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Suwa, *Untersuchungen über die Extraktstoffe des Fischfleisches.* Es wurden namentlich die mit Phosphorwolframsäure fällbaren Basen einer näheren Unters. unterzogen. Der mit h. W. aus Fischfleisch (Schellfisch) gewonnene Extrakt wurde nach der Reinigung mit Tannin, Baryt und Blei zum Sirup eingeengt. Aus diesem schied sich das Kreatin ab. Aus dem Filtrat wurden die Basen mit Phosphorwolframsäure in verd. 5%ig. schwefelsaurer Lsg. ausgefällt. Aus dem mit Baryt zersetzten Phosphorwolframsäurend. wurden die kohlensauren Basen erhalten. Von diesen wurden die Alloxurbasen mit 20%ig. $AgNO_3$-Lsg. abgeschieden. Die weitere Fraktionierung geschah mit $AgNO_3$ und Barytwasser. Bei der Silberfällung I wurde so lange Barytwasser zugesetzt, bis diejenigen Basen gefällt waren, die sich auch mit ammoniakalischer Ag-Lsg. abscheiden lassen. Diese Fällung bestand im wesentlichen aus Kreatinin, während das in LIEBIGs Fleischextrakt in derselben

Digitized by Google

Fraktion vorhandene Ignotin und Histidin nicht, bezw. in kaum merklicher Weise nachgewiesen werden konnten. Die Silberfällung II wurde aus dem Filtrat der Fällung I mit $AgNO_3$ erhalten, nachdem man die Lsg. mit Baryt gesättigt hatte. Diese Fällung bestand hauptsächlich aus Methylguanidin. Aus dem Filtrat der Ag-Fällung II wurde der Rest der Basen nach Entfernung des Ag und des Ba über die Phosphorwolframate als kohlensaure Salze zurückgewonnen. Diese wurden in die Chloride übergeführt, welche nach dem Eindampfen zum Sirup in alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ fraktioniert wurden. Quecksilberfällung I wurde durch Sättigung der h. alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$ erhalten. Das Hg wurde entfernt und die zum Sirup eingedampften Chloride mit alkoh. Pt-Chloridlsg. in A. l. Platinate und in A. unl. Platinate geteilt. Aus der wss. Lsg. der in A. unl. Platinate ließ sich mit Goldchloridlsg. eine Verb. ausfällen, die annähernd die Zus. des Neuringoldchlorids zeigte. Die in A. l. Platinate, sowie die Basen des Filtrats der Hg-Fällung I wurden nicht näher untersucht. (Zentralblatt f. Physiol. **22**. 307—10. 8/8. Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Lombroso, *Über die Lipase des Darmsekretes*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der bisherigen diesbezüglichen Unterss. ohne Beibringung neuen experimentellen Materials. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 136—40. 2/8. Rom. Physiolog. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Charles D. Snyder, *Eine vergleichende Studie über die Temperaturkoeffizienten verschiedener physiologischer Prozesse* (cf. S. 812). Die Temperaturkoeffizienten $Q = \frac{K_t + 10}{K_t}$ sind bei physikalischen Vorgängen kleiner (zwischen 1 und 2) als bei chemischen (zwischen 2 und 3). Vf. stellt die von verschiedenen Autoren, sowie die selbst beobachteten Temperaturkoeffizienten verschiedener physiologischer Prozesse (Dauer der Muskelkontraktion und -dilatation, der latenten Periode und der ganzen Periode der Muskeltätigkeit, sowie der Tätigkeit der äußeren Nerven des Herzens zusammen und glaubt dadurch entscheiden zu können, ob den physiologischen Funktionen chemische oder physikalische Vorgänge zugrunde liegen. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß die Verkürzungsphase bei allen (glatten und quergestreiften) Muskeln eine Periode chemischer Umsetzung ist. Die Latensperiode glatter Muskeln und wahrscheinlich die Entspannungsphase des Herzmuskels sind Perioden chemischer Vorgänge. Die Entspannungsphase glatter Muskeln und die Latensperiode des Herzmuskels sind Perioden rein physikalischer Prozesse. Die Latensperiode der quergestreiften Muskeln ist sehr wahrscheinlich eine Periode rein physikalischer Tätigkeit. In den auf diese Weise bei der Erschlaffung der glatten Muskeln und der Latensperiode des Herzmuskels festgestellten physikalischen Vorgängen vermutet Vf. elektrische Phänomena. Die Beobachtungen der Temperaturkoeffizienten bei der Reizung der Herznerven lassen nicht entscheiden, ob chemische oder physikalische Vorgänge zugrunde liegen. Der Koeffizient der Schnelligkeit des Herzschlages ist so hoch wie der eines chemischen Vorganges. (Amer. Journ. Physiol. **22**. 309—34. [14/8.* 1907.] Berlin. Physiol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

M. Van Herwerden, *Zur Magenverdauung der Fische*. Verss. über die Säureabscheidung in der Magenschleimhaut von *Selachiern* ergaben, daß bei sämtlichen untersuchten Arten sowohl während, als außer der Verdauung der Mageninhalt sauer reagiert. Die Acidität des Hungersaftes beträgt, als HCl berechnet, 0,08—0,1%, die während der Digestion (bei Scyllium stellare) 0,4—0,5%. Analyse des Saftes nach der SJÖQUISTschen Methode, wie der positive Ausfall der Phloroglucin-Vanillinrk. zeigen, daß es sich um HCl handelt. Jedoch gibt die

Digitized by Google

Methode von SJÖQUIST infolge Ggw. von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ (die mit $BaCO_3$ in Wechselwirkung treten unter B. von $BaCl_2$), die reichlich in allen Sekreten der Seetiere vorhanden ist, zu hohe Werte für die HCl. Bei hungernden Selachiern wird neben HCl Ameisensäure als organische flüchtige S. im Magensaft angetroffen, ihre Menge ist aber im Verhältnis zur HCl sehr gering. — Bei den *Teleostiern* wurde nur bei Gadus morrhua und bei Cyclopterus lumpus freie S. im Magensaft gefunden, bei den anderen Arten (cf. Original) auch bei vollem Magen nicht selten neutral oder alkal. — Was die Enzyme in der Magenschleimhaut anlangt, so konnte bei den *Selachiern* eine *Pepsinwirkung* (Optimum bei 0,5—1% HCl) gefunden werden; Milchsäure und Essigsäure können HCl vertreten; eine Digestion bei alkal. Rk. war nicht vorhanden. Bei den *Teleostiern* war eine deutliche Fibrindigestion bei 0,2% HCl nicht zu verkennen. Eine *Lab*wrkg. beobachtete Vf. oft bei den Selachiern bei neutraler oder schwach saurer Rk. öfters im Magenschleimhautextrakt. Ein *diastatisches* Enzym fehlt im sauren Magensaft und in den Schleimhautextrakten von Scyllium. — Ferner zeigen die Untersa., daß in der Magenschleimhaut von Selachiern und Teleostiern eine Fettresorption stattfindet, und daß im Glycerinextrakt der Magenschleimhaut (nicht in solchem der Darmmuskulatur) ein Monobutyrin spaltendes Enzym vorhanden ist. Die öfters negativen Resultate bei der Unters. des sauren Magensaftes im Zusammenhang mit der Hemmung der Lipolyse bei stark saurer Rk. in vitro lassen jedoch vermuten, daß wenigstens bei den Selachiern auf dem Höhepunkt der peptischen Verdauung die Lipolyse fehlt oder unbedeutend ist. Bezüglich zahlreicher Einzelheiten cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 453—94. 25/8. [7/7.] Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

E. S. London und **W. W. Polowzowa**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper*. 22. Mitteilung. *Verdauung und Resorption der Kohlehydrate im Magendarmkanal des Hundes* (vgl. S. 814). Die ausgedehnten, an Fistelhunden ausgeführten Untersa. führten zu folgenden Ergebnissen. Die angewandten Kohlehydrate: Stärke, Amylodextrin, Erythrodextrin, Rohrzucker, Dextrose werden im Hundemagen unter physiologischen Verhältnissen weder in wss., noch in alkoh., weder in schwacher, noch in konz. Lsg. resorbiert. Nur Rohrzucker und Erythrodextrin (die höheren Kohlehydrate nicht) erleiden im Magen (infolge HCl-Wrkg.) eine geringe Spaltung. Bei der Kohlehydratverdauung im Magen werden beträchtliche Mengen (76—324 ccm) Magensaft (mit 0,18% N und von einer mittleren Acidität von 0,43% HCl) abgesondert; konz. Dextroselsgg. (10,3—69,7%) rufen gegenüber den hypotonischen (2,9%) keine merkliche Vermehrung der Flüssigkeitsabsonderung aus dem Magen im Sinne des sogenannten Verdünnungssaftes hervor, vielmehr scheint die Magenschleimhaut durch reichliche Schleimsekretion darauf zu reagieren. Im Duodenum erleiden die meisten Kohlehydrate eine weitgehende Spaltung, während deren Resorption nur eine geringe Größe erreicht. Im Jejunum, resp. oberen Ileum wird der im Duodenum abgespaltene Zucker zum größten Teil resorbiert, während die weitere Spaltung unverdauter Kohlehydrate fortschreitet. Im unteren Ileum wird die Verdauung, resp. Resorption der meisten Kohlehydrate abgeschlossen; nur trockene Stärke geht in einer beträchtlichen Quantität in den Dickdarm über. Sämtliche Kohlehydrate, außer trockener Stärke, können in vivo durch ausschließliche Wrkg. des Darmsaftes bis auf Zucker gespalten werden. Bei Kohlehydratverdauung läßt sich ein „Verdauungsstickstoffwechsel" nachweisen, der in einer Ausscheidung von N-haltigen Substanzen ins Darmlumen mit nachfolgender teilweiser Aufsaugung derselben sich äußert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 512—44. 25/8. [13/7.].) RONA.

E. S. London und **M. A. Wersilowa**, *Zum Chemismus der Verdauung im*

Digitized by Google

tierischen Körper. 23. Mitteilung. *Zur Frage über die Spaltung emulgierter Fette im Magendarmkanal des Hundes.* Die Aufspaltung emulgierter Fette im Hundemagen beginnt bald nach der Verfütterung und steigt mit der Zeit der Verdauung (nach 6 Stdn. bis ca. 32%). Die freien Fettsäuren im Magen verdanken ihre Herkunft einerseits der Magenlipase, andererseits auch dem rückfließenden Duodenalinhalte. Im oberen Abschnitt des Duodenums, noch vor dem Zusammentreffen mit dem Pankreassaft erleidet der Eiergelbmagenbrei eine weitere Spaltung (bis höchstens 41%, durch Säfte, die aus der 1. Papille abfließen). Im Dünndarm erleidet der %-Gehalt der abgespaltenen Fettsäuren das Maximum (bis 95%). In den Dickdarm geht ein Brei mit einem Spaltungsprod. von höchstens 69% über. Hauptsächlich infolge des reichlichen Zuflusses des Darmsaftes überwiegt der in das untere Ileum eintretende Brei das dem Hunde zugeführte Eigelb von 20,5% u. der die Ileocöcalklappe passierende Brei sogar um 31,4%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 545—50. 25/8. [13/7.].) Rona.

Herm. Hildebrandt, *Zur Pharmakologie des Phenanthrens und seiner Hydroderivate.* Mit der Hydrierung nimmt die Intensität der Wrkg. beim *Phenanthren* ab, um am geringsten beim Dodekahydrophenanthren zu werden. Von diesem war selbst 0,7 g in 1 ccm gel. beim Frosche injiziert ohne akute Wrkg.; 0,3 g subcutan einer weißen Maus (15 g) injiziert, zeigte ebenfalls keine Wrkg. — Phenanthren u. seine Hydroderivate kräftigen Kaninchen in Dosen von 2 g pro die verfüttert, wurden in allen Fällen in Form gepaarten Glykuronsäuren mit dem Harne ausgeschieden; sie wurden durch das Bleiverf. isoliert. Nach Darreichung von Phenanthren wurde das phenanthrolglykuronsaure Ba, $C_{40}H_{34}O_{14}Ba + H_2O$, isoliert. Da auch Dodekahydrophenanthren eine gepaarte Glykuronsäure liefert, weist darauf hin, daß an irgend einer hydrierten Stelle des Phenanthrenringes (wahrscheinlich an den 9,10 C-Atomen an der Brücke des Phenanthrens) eine Oxydation stattgefunden hat. Während beim Frosche nach Phenanthrendarreichung ebenfalls gepaarte Glykuronsäuren auftreten, treten solche nach Darreichung von 9,10 Dihydrophenanthren wie auch nach solchen der höher hydrierten Derivate im Harne nicht auf; der Kaltblüter ist demnach nicht fähig, die erwähnte Oxydation auszuführen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 140—44. 24/8. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) Rona.

Herm. Hildebrandt, *Zur Pharmakologie der Chinatoxine.* Die Umlagerung von *Cinchonin* u. *Cinchotoxin* dürfte nicht im Sinne des Schemas: $>C(OH)-N< \rightarrow >CO + NH<$, sondern im Sinne des Schemas: $\begin{matrix}>C-N< \\ -CH(OH)\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}>CH \\ CO\end{matrix} + NH<$ erfolgen. Die Frage, zu entscheiden, ob die Ketonnatur des Cinchotoxins die abweichende Wrkg. gegenüber dem Cinchonin oder die Ggw. der freien Imidgruppe bedingt, bediente sich Vf. des *Cinchoninons* ($C_{19}H_{20}ON_2$, F. 126—127°). Diesem fehlt die intensive toxische Wirkung des Cinchotoxins; es ähnelt in seinem physiologischen Verhalten durchaus dem Cinchonin. Demnach muß die intensive Wrkg. der Chinatoxine auf die freie Imidgruppe im Molekül zurückzuführen sein. Auch beim Cinchotoxin gelingt es, durch Ersatz des H der Imidgruppe des Piperidinringes durch den Thymylmethylenrest die Wrkg. ganz erheblich abzuschwächen. — Daneben ist die Struktur der Seitenkette auch von Bedeutung; verschiedene Änderungen darin sind für die Wrkg. von wesentlichem Einfluß. Es ist wahrscheinlich, daß auch hier der Eintritt von Oxymethyl die Steigerung der Wrkg. des Piperidins durch die OH-haltige Seitenkette beeinträchtigt. — Versa. mit *Methylcinchotoxinjodmethylat* (an Mäusen) zeigte ein wesentlich anderes Vergiftungsbild wie das nach entsprechenden Dosen von Cinchotoxin und Methylcinchotoxin; hier

Digitized by Google

frühzeitig einsetzende Krampfwrkg., dort Betäubungszustand ohne Krämpfe. Auffallend gering ist die Wrkg. auf Kaulquappen; bei Kaninchen (innerlich 3 g) ebenfalls keine akute Wrkg. Über Einfluß von Cinchonin und Cinchotoxin auf die Herztätigkeit und Blutdruck cf. Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 127—39. 24/8. Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) Rona.

Hermann Führer, *Curarestudien. II. Die Wirkung des Methylgrüns.* (Cf. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 1; C. **1908**. I. 750.) Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Sätzen zusammen: Das *Methylgrün* besitzt typische Curarewirkung. Eine Dose von 2—4 mg lähmt Frösche peripher. 3 cg subcutan ist die tödliche Menge pro kg Kaninchen. Die 15-fache tödliche Menge per os gegeben, ist unwirksam. Methylgrün besitzt keine Muskarinherzwrkg., hingegen Gefäßwrkg., die bei intravenöser Injektion am Warmblüter Blutdrucksenkung herbeiführt. — Das Methylgrün des Handels ist ein Chlorzinkdoppelsalz; aus seinen Lsgg. kann durch Zusatz von Na_2CO_3 das Zink ausgefällt werden. Die schwach alkal. hellbraun gefärbte, filtrierte Lsg. eignet sich am besten zu Tierverss. Aus einer alkal. Lsg. des Farbstoffs läßt sich die Methylgrünbase nicht ausäthern; es zeigt also, im Gegensatz zu anderen Farbammoniumbasen das Verhalten einer richtigen quartären Ammoniumverb., womit seine Curarewrkg. zusammenhängen dürfte. Methylgrün entsteht aus Methylviolett durch Methylierung, steht also zu diesem in demselben Verhältnis wie das Curarin zum Curin. Dementsprechend zeigt das Methylviolett, wie das Curin, keine Curarewrkg., aber ausgesprochene Digitalis-Herzwrkg., die dem Methylgrün u. dem Curarin fehlt. Methylviolett wird von Filtrierpapier und Tierkohle viel intensiver adsorbiert als das Methylgrün. Ein solcher Unterschied tritt auch sehr deutlich in der pharmakologischen Wrkg. hervor: Das Methylviolett haftet sehr stark am Orte der Applikation und dringt von hier aus nur langsam weiter. Wo es bei seinem Vordringen (Herz) in genügender Konzentration hingelangt, äußert es seine lokale deletäre Wrkg. Das Methylgrün hat nur geringe lokale Wrkg., dringt im Trierkörper rasch weiter und wird leicht durch die Nieren ausgeschieden. — Wie Tierkohle u. tierische Fasern aus Farb- u. Alkaloidsalzlsgg. die freien Basen der Lsg. entziehen, so scheint dies auch bei den Eiweißstoffen (als negativen Kolloiden) der Fall zu sein: Die Alkaloidsalze bringen bei ihrer Ein- in den Tierkörper ihre Wrkg. in freier Basenform zur Geltung. Von der färberischen Lokalisation des Methylgrüns Rückschlüsse auf den Angriffsort seiner Curarewrkg. zu ziehen, scheint Vf. nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial nicht statthaft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 161—78. 24/8. Wien u. Freiburg i/B. Pharmakol. Inst.) Rona.

Hermann Führer, *Die quantitative Bestimmung des synthetischen Muscarins auf physiologischem Wege.* Aus der Zeit des Verschwindens des diastolischen Stillstandes des unter *Muscarin*wrkg. stehenden Aplysienherzens, aus der Beobachtung, ob am Testherzen momentaner oder allmählicher Stillstand zustande kommt, oder ob nur Abschwächung der Pulsfrequenz und Pulshöhe durch eine zu prüfende Lsg. bewirkt werden, lassen sich Schlüsse über deren Gehalt ziehen. Vf. arbeitete mit Krötenherzen; der Wirkungsgrad einer Lsg. von bekanntem Muscaringehalt u. der zu prüfenden Lsg. wurde an demselben Herzen bestimmt. Als Maßstab für die Wrkg. verschiedener Muscarinlsgg. dienten folgende drei Wirkungsgrade: 1. Verringerung hauptsächlich der Pulshöhe, weniger der Frequenz, die nicht zum Stillstande führt. 2. Bald eintretender, aber nur kurz andauernder Stillstand, aus welchem sich das Herz spontan unter Periodenbildung erholt. 3. Rascher Stillstand, der länger als eine Minute anhält. Der 1. Grad wurde im gegebenen Falle erzielt durch eine 0,001%ig. Lsg., der 3. durch eine solche von 0,0013%, der 2. liegt

Digitized by Google

zwischen beiden Konzentrationen. Für verschiedene Herzen sind die wirksamen Konzentrationen individuell verschieden, auch die Empfindlichkeit desselben Herzens ist im Verlaufe des Vers. geringen Schwankungen unterworfen. Näheres cf. Original. Mit der in der Arbeit beschriebenen Methode konnte Vf. feststellen, daß Kröten synthetisches subcutan, eingeführtes Muscarin zum größten Teil in wirksamer, also wohl unveränderter Form im Harn wieder ausscheiden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 179—85. 24/8. Neapel. Physiol. Abt. d. zoolog. Station.) RONA.

M. Cloetta, *Über den Einfluß der chronischen Digitalisbehandlung auf das normale und pathologische Herz.* (Cf. Münch. med. Wchschr. **53**. 2281 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2996; C. **1907**. II. 83 und 815.) Die kontinuierliche Digitalisbehandlung normaler Tiere (Kaninchen) ruft keine Veränderung der anatomischen Verhältnisse des Herzens oder der Gefäße hervor; auch die Funktionsleistung dieser Organe wird nicht nachweislich verändert. Bei dieser kontinuierlichen Behandlung tritt eine langsame Angewöhnung an Digitalis ein; das plötzliche Nachlassen bedingt keine merkbaren Ausfallserscheinungen. Bei Tieren mit Insufficienz der Aortenklappen bedingt die kontinuierliche Digitalistherapie eine geringere Herzvergrößerung als sie unter denselben Bedingungen ohne Behandlung auftritt (ca. 30% gegen 80% des Normalwertes). Die Funktionsleistung des Herzens der nicht behandelten Tiere mit Aorteninsufficienz erscheint minderwertiger als die der behandelten. Auch bei diesen pathologischen Zuständen ruft die Digitalis keine anatomischen Veränderungen der Gefäßwand hervor; die Gefäße erweitern sich nicht proportional der Herzvergrößerung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 209—26. 24/8. Zürich. Pharmakol. Inst.) RONA.

H. v. Wyss, *Über das Verhalten der Bromsalze im menschlichen und tierischen Organismus. 2. Mitteilung* (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 263; C. **1906**. II. 1077). Die Verss. zeigen, daß der Körper sich den Bromsalzen gegenüber durchaus passiv verhält. Weder tritt das Zellprotoplasma im Körper in feste Bindung mit dem Brom, noch kommt für die Elimination aus dem Blut eine aktive Nierentätigkeit in Frage. Die ausgeschiedene Br-Menge steht im relativen Verhältnis zur Konzentration derselben in der zur Filtrierung gelangenden Fl. einerseits und zu der Menge des ausgeschiedenen Urins andererseits. Daraus folgt, daß am Anfange der Bromverfütterung rein passiv eine Retention im Blute zustande kommt. Eine Steigerung des osmotischen Druckes durch Anhäufung von Bromionen im Blute wird durch Chorausscheidung vermieden. Bei zunehmender Bromanhäufung fand Vf. ein wachsendes Chlordefizit. Während beim Menschen bei den üblichen Bromdosen (2—8 g) früher oder später ein Gleichgewichtszustand zwischen Ein- u. Ausfuhr sich einstellt, und somit das Chlordefizit von einem gewissen Zeitpunkt an nicht mehr zunimmt, kann man bei Tieren (Kaninchen, Hund) durch unverhältnismäßig große Dosen einen ganz erheblichen Cl-Verlust u. schwere Vergiftungserscheinungen herbeiführen, die durch Cl-Darreichung in ganz kurzer Zeit rückgängig gemacht werden können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 186 bis 195. 24/8. Zürich. Pharmak. Inst.) RONA.

G. Diesselhorst, *Über Bleiausscheidung nach innerlichem Gebrauch von Plumbum aceticum.* In kleinen Dosen innerlich gegebenes Blei fand sich zum geringsten Teil, aber doch sehr deutlich nachweisbar im Urin und Schweiß vor. Eine vermehrte Abscheidung von Schweiß durch das Lichtbad im Gegensatz zu anderen Schwitzmethoden konnte nicht nachgewiesen werden. Die Unterss. der Faeces auf Blei hat bei innerlicher Verabreichung desselben keinen Zweck. — Erwähnenswert ist, daß sich im Urin und in den Faeces eines 33-jährigen, an chronischer Bleiver-

Digitized by Google

giftung leidenden Malers, der seit einem Jahre nicht mehr gearbeitet hatte, Spuren von Blei fanden.

Für den Nachweis und die quantitative Best. sehr geringer Mengen Blei im Urin eignet sich das elektrolytische Verf. sehr gut. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 1404—5. 27/7. Berlin. Lab. d. hydrotherap. Anst. d. Univ.) PROSKAUER.

W. Rübsamen, *Experimentelle Untersuchungen über die Gewöhnung an Morphin.* Um zu entscheiden, ob die gesteigerte Fähigkeit der *Morphin*zerstörung die alleinige Ursache der zunehmenden Toleranz ist, stellte Vf. Unterss. über den zeitlichen Verlauf der Morphinzerstörung bei gewöhnten und nicht gewöhnten Tieren (angewandt wurden weiße Ratten) fest. Die *Isolierung kleiner Morphinmengen* gelang Vf. durch quantitative Überführung der freien Morphinbase im Chlf. durch Anrühren sehr stark verd. Lagg. (von einer Verdünnung von 1 : 4500; 0,0225 %, an) des Morphinsalzes bei annähernd neutraler Rk. mit demselben mit ca. $^1/_{10}$ Volumen der wss. Lsg., während die dem übergangenen Morphin entsprechende Säuremenge in der wss. Lsg. zurückbleibt. Während des Anrührens ist die Morphinsalzlsg. durch allmählichen Zusatz von $^1/_{20}$-n. NaOH stets neutral oder schwach basisch zu halten. Es entsprechen 1 ccm $^1/_{20}$-n. NaOH, die bei der allmählichen Neutralisation nach Chloroformzusatz verbraucht werden, je 0,0137 g Morphinum purum. — Das auf *Morphin* zu prüfende tierische Gewebe, Fl. oder Exkret werden mit der 5—6-fachen Menge absol. A. versetzt, längere Zeit stehen gelassen, der alkoh. Rückstand in ca. 500 ccm W. aufgenommen, durch Aufkochen in essigsaurer Lsg. enteiweißt; man bringt das Volumen auf 1 l, filtriert u. bestimmt im aliquoten Teil das Morphin (Indicator Phenolphthalein, Lackmus oder eine Mischung von 1 %iger alkoh. Lsg. von Phenolphthalein und Malachitgrün zu 40 : 1). In dem Chloroformrückstand wird das Morphin nach der GORDINschen Methode bestimmt. — Die Versuche zeigen, daß die immunisierten Ratten das Morphin in der Tat rascher zu zerstören vermögen als normale (vergl. FAUST, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 217). — Entsprechend den Befunden von FAUST am Hunde wurden auch die Faeces von Immunratten morphinfrei gefunden. Es ergab sich aber außerdem, daß bei dem an Morphin gewöhnten Tiere eine Stunde nach der Giftzufuhr noch eine so große Menge des Giftes unzerstört geblieben ist, daß nicht vorbehandelte Tiere an derselben schwer erkranken würden; daraus muß geschlossen werden, daß auch unabhängig von der gesteigerten Fähigkeit der Morphinzerstörung eine celluläre Unempfindlichkeit gegen das Morphin besteht. — Entgegen den Angaben von CLOETTA konnte Vf. keinerlei Zerstörung des Morphins durch die Gehirnsubstanz normaler Tiere (Kaninchen, Hund, Ratte) extra corpus nachweisen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 227—44. 24/8. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Emmerling, *Ein neuer Erreger der schleimigen Gärung.* Aus Euphorbiemilchsaft (Teneriffa) isolierte Vf. schleimbildende, mäßig bewegliche Stäbchen, die Gelatine nicht verflüssigen, Stärke u. Rohrzucker invertieren u. bei der Vergärung CO_2 u. H bilden. In Kohlehydrat enthaltenden Nährlagg. tritt bei Luftgegenwart langsam, bei Luftabschluß schnell Schleimbildung auf. Im vorliegenden Falle verschwindet der anfangs gebildete Mannit wieder; in mannithaltigen Fll. ist die Schleimbildung eine intensivere und schnellere, die Gasbildung eine schwächere. Die Bakterien bilden Dextran, wie es SCHEIBLER in den Gallerthüllen von Leuconostoc nachgewiesen hat, Linksmilchsäure und etwas Essigsäure. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 307—9. 9/7. Berlin. Chem. Inst. der Univ.) PROSK.

Digitized by Google

O. Emmerling, *Vergärung von Calciumtartrat.* Aus Abwasser einer Gerberei stammende Spirillen oxydierten Calciumtartrat in mit organischen u. anorganischen Nährstoffen versetztem W. glatt zu CO_2 u. W. Es gelang noch nicht, die Spirillen auf festen Nährböden zu züchten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 317—18. 9/7. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hans Pringsheim, *Über Pilsdesamidase.* Weder gewöhnliche *Acetondauerhefe*, noch Preßsaft aus Kulturen von *Allescheria Gayonii* vermögen aus *Aminosäuren* (Alanin, Asparagin, Urethan oder Metanilsäure) *Ammoniak* abzuspalten: Die *Desamidase* (vgl. EFFRONT, C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 779; C. **1908**. I. 1927) wird sowohl durch Eintragen der Pilze in Aceton, wie durch Preßsaftbereitung zerstört. — Es ist unwahrscheinlich, daß der Aufnahme der Aminosäuren durch die Pilze stets ein völliger Abbau bis zum Ammoniak vorausgeht, insbesondere deshalb, weil das Ammoniak für viele Pilze eine schlechtere (bezw. ganz ungeeignete) Stickstoffquelle darstellt als die Aminosäuren. — Zum Schluß polemisiert Vf. gegen neuere Arbeiten von DEVLOO und von IDE (La Cellule **23**. 361; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **18**. 193; C. **1907**. II. 260) über die *Bioshypothese* und hält seine frühere Ansicht, daß man Hefe durch Züchtung an Ammoniaknahrung gewöhnen kann, aufrecht. (Biochem. Ztschr. **12**. 15—25. 22/7. [20/6.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) MEISENHEIMER.

Paul Sittler, *Beiträge zur Bakteriologie des Säuglingsdarmes.* Ein strenger Unterschied zwischen physiologischer und Kuhmilchstuhlflora des Säuglings läßt sich nicht durchführen. Die physiologische Stuhlflora beim künstlich genährten Säugling wird leichter durch Verabreichung von Milchzuckerwasser, von reinen Mehlabkochungen mit oder ohne Milchzuckerzusatz und Malzsuppe hervorgerufen. Der bei künstlicher Ernährung auftretende rein weiße, seifigglänzende Stuhl ist hervorgerufen durch Lävulose oder Rohrzucker, in dessen Flora der *Bac. perfringens* (unbeweglicher dimorpher Buttersäurebacillus) in großer Zahl vorkommt; der „physiologische" *Bac. bifidus*-Stuhl ist ein Dextrosestuhl. Durch einige medikamentös verabreichte Stoffe (Milchsäure, Lactobacillen, Hefe) läßt sich bei entsprechender Regelung der Diät und event. Bekämpfung der Durchfälle das Auftreten der Bac. bifidus-Flora oft beschleunigen.

In der Dünndarmflora des darmgesunden Säuglings findet sich vorwiegend der Enterococcus (identisch oder verwandt mit Streptococcus acidi lactici), in der Dickdarmflora der Bac. bifidus u. in beiden Darmabschnitten im wandständigen Schleime der Bac. perfringens. Sekundäre Bedeutung haben Bac. exilis, lactis aerogenes, Bact. coli im Dünndarm; dem Bact. coli, Bac. acidophilus und den übrigen Bakterien der sog. „Kuhmilchflora" kommt normalerweise nur eine sekundäre Bedeutung zu. In pathologischen Fällen verändert sich die Darmflora. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **47**. 145—69. 15/7. [März.] Univ. Kinderklin. Straßburg i. E. und Säuglingsabtlg. der med. Univ.-Klin. Marburg.) PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Die Lebensgeschichte des Myxococcus javanensis sp. n.* Das *Bacterium* wurde gelegentlich einer Unters. von Stalldünger auf aerobe, cellulosevergärende Bakterien nach der Methode VAN ITERSONS auf Papierplatten gefunden. Das Bacterium bildet runde Sporenkörper von hellroter Farbe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 385—86. 25/7. Buitenzorg [Java]. Mikrobiol. Lab. Depart. f. Landw. Niederl. Indien.) PROSKAUER.

Digitized by Google

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riemer, *Über eine nach Genuß von Leberwurst beobachtete Fleischvergiftung und deren Erreger.* Der Fall verdient deshalb besonderes Interesse, als die Erkrankungsfälle durch den Bac. enteritidis Gärtner verursacht waren, über dessen V. bei Schweinen bisher so gut wie gar nichts bekannt war. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **47**. 169—77. 15/7. Rostock. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Max Klotz, *Zur Bakteriologie des Yoghurts.* GUERBET u. FUHRMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 598; C. **1907**. II. 171) haben Studien über den Yoghurt veröffentlicht, deren Resultate im Widerspruch zu denen andere Untersucher stehen. Nach Vf. erklärt sich der Widerspruch durch das Material, auf dem die genannten ihre Verss. aufbauten; FUHRMANN benutzte Maja DUBOWSKI (Trockenferment), GUERBET ebenfalls Trockenfermente „fabriqué à Paris". Die Trockenfermente des Handels sind meist minderwertig. Es herrschen in solchen Produkten triviale Milchsäurebildner (Diplokokken, Kettenkokken, Streptobazillen) gegenüber Bac. bulgaricus, neben Verunreinigungen mit Hefe, Soor u. Heubacillen, vor. Der Bac. bulgaricus zeigte sich in den Trockenfermenten überhaupt öfters morphologisch verändert. Demzufolge ist es erklärlich, wenn GUERBET u. FUHRMANN den Streptobazillen die Hauptrolle an der Yoghurtgärung zuerteilen, und wenn die von ihnen erhaltenen Milchsäurewerte nur geringe waren. Ein gutes industrielles Yoghurtferment ist das Lactobacillin METSCHNIKOFFS, das nicht wie Maja DUBOWSKI, sondern direkt aus Reinkulturen des Bulgaricus bereitet wird. Echte Maja u. echter Yoghurt zeigen vorherrschend die charakteristischen Bac. bulgaric. Die Angabe GUERBETS, daß Yoghurt und „Leben raïb" (ägyptische Sauermilch) identisch sind, muß vorläufig bestritten werden. Entgegen den Angaben von GUERBET tritt ferner bei neutraler oder schwach alkal. reagierender, reichlich mit Yoghurtmikroben infizierter Milch keine Koagulation ein. Auch die Angabe FUHRMANNS, daß im Yoghurt, der durch Streptobacillenreinkultur gewonnen ist, keine Alkoholgärung auftrete, muß dahin erweitert werden, daß echter orientalischer Yoghurt oder mit Maja hergestellte Sauermilch stets A. enthält, wie auch FUHRMANN fand, allerdings in sehr geringen Mengen. Auch in Molkerei-u.-kulturen des Bulgaricus beobachtete Vf. Alkoholgärung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **21**. 392—98. 25/7. Magdeburg. Säuglingsabtlg. d. Krankenh. Altstadt.) PROSKAUER.

Frank T. Shutt und **A. T. Charron**, *Süßrahmbutter.* Die Herst. solcher Butter besteht darin, daß der Rahm sofort nach dem Abrahmen pasteurisiert, schnell abgekühlt, mit einer bestimmten Menge eines Säureerregers versehen u. bald danach verbuttert wird. So gewonnene Butter soll nicht so leicht einen fremdartigen und schlechten Geschmack annehmen, wie dies bei Butter oft der Fall ist, die aus auf gewöhnliche Weise gesäuertem Rahm oder aus Rahm mit verschiedenem Säuregrade dargestellt wurde. Vergleichende Verss. fielen zugunsten des neuen Verf. aus. (13. Bulletin der Dominion Experimental Farms. Ottawa [Canada]; Milkeritidende **21**. 384; Milch-Ztg. **37**. 409—10. 29/8.) RÜHLE.

A. Rosenstiehl, *Untersuchungen über die Weinbereitung durch Gärung steriler Moste.* (Vgl. S. 260 u. 534.) Vf. teilt einige Gutachten von Sachverständigen über Kostproben von Weinen mit, die nach seinem Verf. hergestellt worden waren. Es geht aus diesen Gutachten hervor, daß das ROSENSTIEHLsche Verf. besonders zur Herstellung kleinerer Weine mit gutem Erfolg zur Anwendung gelangen kann. (Chem.-Ztg. **32**. 814—15. 26/8.) DÜSTERBEHN.

Digitized by Google

A. Rosenstiehl, *Über die Beteiligung der Hefen und der Traubensorten bei der Bildung der Bukette der Weine.* (Chem.-Ztg. **32**. 865—66. 9/9. — C. **1908**. II. 260. 534.) DÜSTERBEHN.

Pierre Breteau, *Über den Arsengehalt der Weine von solchen Weinstöcken, welche mit Arsenverbindungen behandelt worden sind.* Vf. hat in 15 verschiedenen derartigen Rotweinen Mengen von 0,002—0,200 mg As pro Liter gefunden. Die in 3 Weinen nachgewiesenen Mengen von 0,1 u. 0,2 mg As rühren nicht von der Behandlung des Weinstockes mit arsenhaltigen Fll., sondern ohne Zweifel von einer späteren Behandlung des Weines mit H_2SO_4, Disulfit etc. her. Da ein Wein, welcher von keiner Arsenbehandlung unterworfen gewesenen Weinstöcken stammt, annähernd 0,01 mg As pro Liter enthalten kann, so scheint die Behandlung der Weinstöcke mit arsenhaltigen Fll. dem Wein pro Liter weniger als 0,03 mg As zuzuführen. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 154—58. 16/8.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

M. Overlach, *Die Allophansäure und ihre Bedeutung für die Chemie der Heilmittel.* Die Allophansäure als solche hat erst in Verb. mit anderen Präparaten therapeutische Bedeutung. Sie macht fl. Körper zu festen, korrigiert den Geschmack, reduziert schlechte Gerüche u. dgl. mehr. Als Beispiele führt Vf. die Verbb. der Allophansäure mit Sanatol, mit Ricinusöl u. mit Kreosot an, über deren klinische Anwendung noch Mitteilung folgen werden. (Berl. klin. Wchschr. **45**. 1403—4. 27/7. Berlin.) PROSKAUER.

P. Runge, *Über stark wasseraufnahmefähige Vaselinesalben.* (Vgl. BLATZ, S. 901.) Vf. weist darauf hin, daß der Gedanke, hochmolekulare Alkohole als Zusatz zu Vaseline zu benutzen, um dessen W.-Aufnahmefähigkeit zu erhöhen, weder neu, noch originell ist. Schon 1902 brachte die Firma J. D. RIEDEL in Berlin ein Gemisch von Ungt. Paraffini mit den Alkoholen des *Carnaubawachs* als *Cearinum Ißleib* in den Handel. Verss. ergaben, daß Wachsalkoholmischungen sich lediglich als ein wenig vorteilhaft verändertes Coldcream darstellten. In bezug auf *Cetosan* bemerkt Vf., daß es die Anforderungen UNNAS an eine brauchbare Kühl- u. Salbengrundlage durchaus nicht erfüllt, weder die der W.-Aufnahmefähigkeit, noch diejenige völliger Neutralität und Unzersetzlichkeit. Bei aus reinerem Wollfett hergestellten *Eucerinum anhydricum* wurde neuerdings eine maximale Hydrophilie (Wasserkontinenz) von 700% erreicht. Zum Schluß erwähnt Vf. noch seine und LIFSCHÜTZS Verss. dem *Vaselin* die Eigenschaft der W.-Aufnahmefähigkeit ohne irgend welche Zusätze zu verleihen. (Pharm. Zentralhalle **49**. 695—98. 27/8. Hamburg.) HEIDUSCHKA.

Cousin, *Das Pyrojodon.* Das Pyrojodon, eine italienische Spezialität, ist eine Lsg. von 24,30 g Pyramidonjodhydrat und 7,40 g Pyramidon in W. ad 100 g und wird dargestellt durch Auflösen von 23,03 g Pyramidon und 12,5 ccm HJ, 0,631 g HJ in 1 ccm enthaltend, in W. ad 100 g. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 158 bis 161. 16/8.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Pyrenoltabletten und Eglatolkapseln von Dr. Horowitz.* (Vergl. S. 902.) Die neuerdings in den Handel kommenden Tabletten und Kapseln enthalten anscheinend die annähernd richtige Menge von Pyrenol (0,434—0,527 g) u. Eglatol (0,481—0,601 g). Da aber nicht der ganze Inhalt der Kapseln aus Eglatol

Digitized by Google

besteht, so ist eine wirkliche Kontrolle des Inhalts vollkommen unmöglich. Vf. bezeichnet die Eglatolkapseln als die unzuverlässigste Arzneizubereitung, die existiert. Mit den Pyrenoltabletten sei es nicht besser. (Apoth.-Ztg. **23**. 622—23. 26/8. Bonn.)
DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Indoform (Salicylsäuremethylenacetat).* Unter dem Namen Indoform bringt die Chemische Fabrik FRITZ SCHULZ in Leipzig ein Präparat in den Handel, welches angeblich Salicylsäuremethylenacetat sein soll, nach den Unterss. des Vfs. aber ein Gemisch von rund $^1/_3$ Salicylsäure und $^2/_3$ Acetylsalicylsäure ist, welches außerdem gerade eben nachweisbare Spuren irgend einer Formaldehydverb. und wahrscheinlich Spuren von Salicylsäuremethylester enthält. Eine Mischung von 1 Tl. Salicylsäure und 2 Tln Acetylsalicylsäure läßt sich durch einfaches Befeuchten mit wenig Formaldehydlsg., Wiedertrocknen u. nachfolgendes Parfümieren mit einer äußerst geringen Spur von Salicylsäuremethylester in ein Präparat verwandeln, welches alle Eigenschaften des Indoforms zeigt. (Apoth.-Ztg. **23**. 641—43. 2/9. 650—51. 5/9. Bonn.)
DÜSTERBEHN.

Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Sabromin, dibrombehensaures Calcium.* Das Sabromin wird durch Anlagerung von Brom an Erucasäure und Überführung der gebildeten Dibrombehensäure in ihr Ca-Salz erhalten. Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Rk., unl. in W., A., Ä. u. Aceton, l. in Bzl., Bzn. und CCl_4, enthält ca. 29% Brom u. 3,8% Ca. (Apoth.-Ztg. **23**. 652. 5/9.)
DÜSTERBEHN.

Balland, *Über die Aleuritkörner von Cochinchina.* Die Analyse zweier Sorten von Aleuritkörnern lieferten folgende Werte: W.: 4,40, 4,90%; N-Substanz: 21,80, 24,32%; Fett: 58,70, 52,50%; Extraktivstoff: 7,80, 10,27%; Cellulose: 3,40, 3,75%; Asche: 3,90, 4,26%. Die Körner der ersten Sorte wogen im Durchschnitt 5 g, die der zweiten 2,7 g. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 162. 16/8.)
DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Heinrich Frings junior, *Die Modelle 1908 der kombinierten Untersuchungsapparate nach Frings.* Beschreibung einiger kleiner Abänderungen des früher konstruierten *Apparates* (Dtsch. Essigind. **9**. [1905] Nr. 29) *zur schnellen Bestimmung von S. und A.* in der gleichen Flüssigkeitsmenge (Essig, Wein); die Neuerungen beziehen sich fast ausschließlich auf die Alkoholbestimmungstechnik. (Dtsch. Essigind. **12**. 265—66. 21/8. 273—74. 28/8. Aachen.)
MEISENHEIMER.

Josef Schmidt, *Ein neuer Destillierapparat mit Luftkühlung für Stickstoffbestimmungen.* Der für 6 gleichzeitige Bestst. eingerichtete App. unterscheidet sich von der üblichen Anordnung wesentlich dadurch, daß der Brennertisch und damit auch die Kolben und Destillierröhren nach Bedürfnis gehoben und gesenkt werden können. (Wchschr. f. Brauerei **25**. 504. 29/8. Wien. Hochschule für Bodenkultur.)
MEISENHEIMER.

Philip Adolph Kober, *Ein neuer Apparat zur quantitativen Verflüchtigung von Ammoniak.* FOLIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 161; C. **1903**. I. 257) hat eine Methode angegeben, um Ammoniak in physiologischen Fll. oder in Lsgg. die sich beim Erhitzen über 50° zers., zu bestimmen. Diese Methode beruht im wesentlichen darauf, daß man einen Luftstrom durch die zu prüfende Lsg. und durch eingestellte S. leitet und dann die überschüssige S. mit Alkali zurücktitriert. Nach Verss. des

Digitized by Google

Vfs. kann diese Methode des Übertreibens von *Ammoniak* auch beim KJELDAHLschen Prozeß angewendet werden, wenn man in folgender Weise verfährt.

Nachdem die Digestion in der üblichen Weise ausgeführt worden ist, verd. man die erkaltete Masse mit einer bestimmten Menge W., und zwar werden auf 25 ccm kons. H_2SO_4 95 ccm W. und auf 10 ccm kons. H_2SO_4 40 ccm W. verwendet. Man läßt dann auf Zimmertemp. abkühlen und setzt die Apparatur in der aus Fig. 39 ersichtlichen Weise zusammen. Die eingestellte S. befindet sich in dem mit einem FOLINschen Rohr *F* versehenen Zylinder *A*, die mit der erforderlichen Menge W. verd. u. auf Zimmertemp. abgekühlte Lsg. im KJELDAHLschen Kolben *B*, während *C* gesättigte NaOH in solcher Menge enthält, daß sie die Lsg. in *B* deutlich alkal. zu machen vermag. Das Rohr *T* soll nicht mehr als 1 cm tief in die Lsg. eintauchen. Man beginnt nun in solcher Weise mit dem Saugen, daß ca. 1 bis 2 Min. erforderlich sind, um alles Alkali überzuführen. Gleichzeitig bewirkt man durch kurzes Schwenken des KJELDAHLschen Kolbens, daß Säure und Alkali sich ordentlich mischen. Dann entfernt man *C*, verbindet mit einem NH_3-freie Luft liefernden App. u. läßt die Luft so schnell durchstreichen, als es möglich ist, ohne daß S. aus *A* durch Schäumen verloren geht. Das Saugen muß so lange fortgesetzt werden, bis der KJELDAHLsche Kolben wieder Zimmertemp. angenommen hat. Es empfiehlt sich, möglichst carbonatfreies (am besten elektrolytisch dargestelltes) NaOH zu verwenden. Das Übertreiben ist in einer Stunde beendet, doch beeinflußt längeres Saugen das Resultat nicht. Bei den Kontrollverss. wurden gut mit der älteren Destillationsmethode übereinstimmende Resultate erhalten.

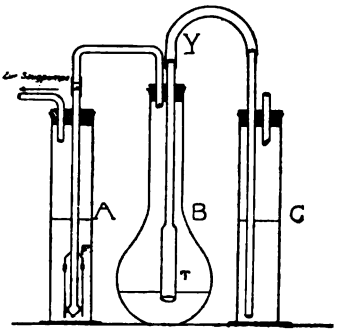


Fig. 39.

Bei der FOLINschen Methode zur *Best. von Harnstoff* kann der Saugapp. mit Vorteil verwendet werden, wenn folgendes beachtet wird: 1. Die $MgCl_2$-Lsg. muß in einen KJELDAHLschen Kolben übertragen werden, u. zwar so, daß das Volumen der Lsg., ohne Berücksichtigung der im FOLINschen Kühler enthaltenen Lsg., nicht mehr als 50 ccm beträgt. 2. Es muß mehr, als die zur vollständigen Fällung des $MgCl_2$ ausreichende Menge NaOH verwendet werden. 3. Der KJELDAHLsche Kolben muß nach beendetem NaOH-Zusatz geschüttelt werden, bis alle Klumpen von $Mg(OH)_2$ verschwunden sind. 4. Das Saugen muß ca. 2 Stdn. lang fortgesetzt werden.

Der Saugapp. kann bei der FOLINschen *Ammoniakbest.* benutzt werden, wenn man an Stelle des hohen Zylinders ein KJELDAHLschen Kolben verwendet u. nicht, wie sonst, 1 g trockenes K_2CO_3 zusetzt, sondern 5—10 ccm gesättigter K_2CO_3-Lsg. mit einer Pipette bei *Y* einführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1131—35. Juli. [20/4.] New-York City. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) ALEXANDER.

F. V. Kallab, *Die physikalische Farbenanalyse.* Redner schildert den nach DRP. 193814 und 198449 (vgl. C. **1908**. I. 1122 und 2072) beschriebenen *Apparat* und führt seine Anwendung vor. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1637—39. 31/7. [10/6.*].) BLOCH.

S. F. Acree, *Über die Indicatorentheorie.* (Vgl. auch S. 440 und 540.) Eine gemeinsame Aussprache mit STIEGLITZ hat den Vf. zu der Überzeugung gebracht, daß ihre beiden Ansichten gar nicht so sehr voneinander abweichen (vgl. Amer. Chem. Journ. **39**. 429; C. **1908**. I. 1518). Die Autoren haben ein Übereinkommen

Digitized by Google

über die weitere experimentelle Bearbeitung dieses Gegenstandes getroffen. (Amer. Chem. Journ. **39**. 649—50. Mai. [25/4.] JOHN HOPKINS Univ.) SACKUR.

Julius Stieglitz, *Die Indicatorentheorie* (vgl. vorst. Ref.). Vf. bedauert ebenfalls die Mißverständnisse, die seine Polemik mit ACREE getrübt hatten. Er betont nochmals, daß die einfache Chinontheorie den vollständigen Farbenumschlag der Indicatorentheorie nicht erklären kann. (Amer. Chem. Journ. **39**. 651—53. Kent Chem. Lab. University of Chicago.) SACKUR.

F. Dhuique-Mayer, *Analyse einer Lösung, enthaltend ein Gemisch von Sulfiden, Sulfhydraten, Polysulfiden und Thiosulfaten.* Die Reaktion der B. von Na_2S nach $NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O$ findet ohne Wärmeentw. statt, gleichsam als ob die Rk. nicht stattgefunden hätte und Na_2S in dieser Lsg. nicht vorhanden wäre, sondern dissoziiert in NaSH u. NaOH. Titriert man 1 ccm einer Lsg. von chemisch reinem Na_2S mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. und Stärke, so ist die vorher alkal. Lsg. nach Beendigung der Rk. vollständig neutral gegen Phthalein geworden. Bestimmt man in einem weiteren ccm die Alkalität mittels $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 u. Phthalein, titriert die so neutralisierte Lsg. von neuem mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg., so ist die Fl. sauer geworden, u. zwar ist die Aciditât, mit $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. bestimmt, gleichgroß wie die ursprüngliche Alkalität. Es ist, als ob das Mol. Na_2S dissoziiert ist in eine neutrale u. eine alkal. Gruppe: $NaSH + J_2 = NaJ + HJ + S$; die Lsg., bleibt sie alkal., wird durch die Titration mit Jod neutral gemacht, hat man sie jedoch vorher neutralisiert, so wird sie sauer. Sättigt man die Na_2S-Lsg. mit H_2S, so verwandelt sie sich in eine Lsg. von NaSH; diese ist nicht mehr alkal.; die Titration mit Jod und die Rücktitration der HJ entsprechen einander vollkommen; $NaSH + NaOH$ ist $NaSH + NaSH$ geworden. Zur Analyse eines Gemisches von Na_2S u. NaSH betrachtet man dieses als ein Gemisch von NaOH u. NaSH und titriert 1 ccm der Lsg. folgendermaßen: 1. Alkalität mittels $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. 2. Jodtiter mittels $^1/_{10}$-n. Jodlsg., 3. Rücktitration der HJ mittels $^1/_{10}$-n. NaOH. Ist dabei keine Alkalität nachweisbar, so ist Sulfid abwesend (NaSH ist neutral gegen Phthalein). Ist die Alkalität gleich dem Rücktiter, so ist Sulfhydrat abwesend. Ist die Alkalität A kleiner oder größer als der Rücktiter R, so ist mit Na_2S NaSH oder NaOH vorhanden. — Kommen Polysulfide oder Thiosulfate zu, so werden weder die ursprüngliche Alkalität noch der Rücktiter geändert; nur der Jodtiter vergrößert sich. Ist gleichviel Sulfid und Sulfhydrat vorhanden, so ist die Anzahl der ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. immer genau doppelt so groß wie die Anzahl der zur HJ-Titration gebrauchten ccm; in Ggw. von Polysulfiden oder Thiosulfaten aber überschreitet der Jodtiter das Doppelte des Rücktiters.

Bei der Ausführung verd. man 10 ccm der Lsg. auf 100 ccm, verd. 10 ccm dieser Lösung (entsprechend 1 ccm der ursprünglichen) auf etwa 200 ccm, fügt einige Tropfen Phthalein zu und titriert mit H_2SO_4 (A); man fügt einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlösung bis zur Blaufärbung (Titer I). Endlich entfärbt man durch einen möglichst kleinen Tropfen der verd. Lsg. und titriert mit $^1/_{10}$-n. NaOH bis zur Rosafärbung des Phthaleins (R). Man verd. weitere 10 ccm, fügt 2 g $PbCO_3$ zu, schüttelt, filtriert, wäscht und titriert mit Jodlsg.; Sulfide, Sulfhydrate u. Polysulfide sind zerstört worden; der neue Jodtiter (H) bezieht sich auf Thiosulfate. — Es sind nun: A = Sulfide, R = NaSH total, $R-A$ = wirkliches NaSH, $I-2R$ = Polysulfid u. Thiosulfat, H = Thiosulfat, $(I-2R)-H$ = Polysulfid. Die Koeffizienten für die Berechnung sind die Zehntel der Molekulargewichte; bei Polysulfiden teilt man den Titer durch 2 und drückt sie als Na_2S_2 aus. Ist z. B. $A = 3{,}5$, $I = 128{,}8$, $R = 64{,}1$, $H = 0$, so ist Na_2S $3{,}5 \cdot 7{,}8 = 27{,}3$ g

Digitized by Google

im l, $NaSH = (64,1-3,5)\cdot 5,6 = 339,3$ g im l, $Na_2S_2 = \frac{(128,8-128,2)\cdot 11}{2} = 3,3$ g im l. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 273—74. 26/7. Lab. der KUHLMANNschen Werke Roubaix.) BLOCH.

Moritz Kohn, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Halogens in Quecksilberchlorid sowie im Quecksilberbromid.* $HgCl_2$ und $HgBr_2$ werden durch alkal. H_2O_2-Lsg. noch leichter als HgJ_2 zers. (vgl. S. 848), so daß sich das Halogen genau bestimmen läßt. Man verwendet auf 0,5—0,6 g Salz ca. 2 g reinstes, aus metallischem Na bereitetes NaOH, erhitzt erst zum Schluß auf Siedetemperatur zur Zerstörung des H_2O_2. Das Filtrat ist völlig frei von Hg. Das Halogen wird als Silbersalz gewogen u. ergab statt 26,17 für $HgCl_2$ 26,11—26,40 u. statt 44,43 für $HgBr_2$ 44,33—44,71. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 271—72. 28/8. [26/5.] Wien. II. Chem. Univ-Lab.) MEUSSER.

Ernst Cohen, *Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons.* Die elektrolytische Best. des Antimons aus cyankalischer Sulfidlsg. ergibt zu hohe Werte, wie auch SCHEEN neuerdings gefunden hat (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 257; C. **1908**. I. 2205). DORMAAR hat gezeigt, daß der Fehler auf eine Oxydation und auf den Einschluß von Schwefelverbb. zurückzuführen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 301. 29/5. [16/5.] Utrecht. VAN'T HOFFs Lab.) SACKUR.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur analytischen qualitativen und quantitativen Trennung der Metallbasen.* Es wird eine neue allgemeine Methode zur qualitativen Trennung der Metalle angegeben. Die angesäuerte u. von organischen Stoffen, außer Essigsäure, befreite Lsg. wird mit HCl versetzt; Pb, einwertiges Hg, Ag, Tl und W werden niedergeschlagen. Die zurückbleibende Lsg. wird mit H_2S behandelt: niedergeschlagen werden As, Sn, Sb, Mo, Au, Pt, Ir, Se, Te; Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, zweiwertiges Hg, Os, Pd, Rh, Ru. Dieser Nd. wird durch Behandlung mit Na_2S in zwei Gruppen gespalten. Die Lsg., welche die durch H_2S nicht ausgefällten Metalle enthält, wird mit Na_2HPO_4, NaOH und NaOBr versetzt; in Lsg. bleiben W, V, Al, Be, Cr, Zn, K, Cs, Na, Rb, Ta, Nb. Der Rückstand wird getrocknet und mit Soda geschm.; man löst in sd. HCl und behandelt mit NH_3, wodurch Mn, Fe, U, Th, In, Ga, Zr, Ce, La, Di, Ti, Ne, Er, Gd, Ge gefällt werden, während Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Li in Lsg. bleiben. Bezüglich der Weiterbehandlung der so gebildeten einzelnen Gruppen muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 327—38. Aug.-Sept.) HENLE.

W. Autenrieth, *Eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silicaten.* Vf. empfiehlt KONINCKs *Natriumkobaltnitrit*, $[Co(NO_2)_6]Na_3$, zur Best. des K in der Gesteinsanalyse. 1—5 g feinsten Gesteinspulvers werden mit HF (+ H_2SO_4) vollständig aufgeschlossen, die S. abgedampft und der fein zerriebene Rückstand mit 30—40 ccm h. W. angerührt. Nach Zusatz von 10 ccm kons. wss. Lsg. von K-freiem krystallisiertem Natriumacetat ($C_2H_3O_2Na\cdot 3H_2O$), aus dem DE KONINCKs Reagens auch bei 24-stünd. Stehen kein Kobaltgelb ausscheiden darf und nach 10 bis 15 Min. langem Kochen wird der Nd. (basische Acetate von Fe und Al, TiO_2) abfiltriert und gut ausgewaschen. Die auf 15—20 ccm eingeengten Filtrate werden dann mit 5—10 ccm Kobaltreagens versetzt und 24 Stdn. k. stehen gelassen. Der entstandene Nd. wird auf aschenfreies Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und möglichst vollständig in eine kleine Porzellanschale geschüttet. Das Filter wird verascht und der Ertrag mit in die Porzellanschale gegeben. Das Kobaltgelb wird nun mit 25%ig. HCl (D. 1,124), tropfenweise zugesetzt, gelöst, die

Digitized by Google

blaue Lsg. zur staubigen Trockne eingedampft, der Rückstand mit 5—6 ccm H_2SO_4-freier Überchlorsäure (D. 1,124) übergossen, eingedampft, nochmals mit dem gleichen Quantum übergossen und auf der Asbestplatte erhitzt, bis reichliche weiße Nebel von Überchlorsäure entweichen. Das Gemenge der Perchlorate von K, Na u. Co durchrührt man mit 10 ccm 96%ig. A. (+ 0,2% Überchlorsäure) und läßt $KClO_4$ als weißes, sandiges Pulver sich absetzen. Dieses wird mit etwa 20 ccm des obigen A. + Ä. im Goochtiegel ausgewaschen und dann im Luftbad bei 120—130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, worauf man durch Multiplikation des erhaltenen Kaliumperchlorats mit dem Faktor 0,34019 die entsprechende Menge an K_2O erfährt. Bei sorgfältigem Arbeiten liefert die Methode gleiche Resultate, wie die von LAWRENCE SMITH, wie an Analysen von Gneisen und Biotitglimmern gezeigt wird. Selbstverständlich kann das K aus dem Kobaltgelb auch als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht werden. — Bereitung von *De Koninckx Kobaltreagens.* Man löst 30 g krystallisiertes Kobaltnitrat, $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$, in 60 ccm W. und fügt 100 ccm kons. Natriumnitritlsg., entsprechend 50 g festem $NaNO_2$, sowie 10 ccm Eg. zu. Um das stets vorhandene K zu entfernen, filtriert man nach 1—2 Tagen und hat dann ein Reagens, das sich in dunklen Flaschen mindestens 3—4 Wochen hält. Älteres Reagens wird geprüft, indem man einige Tropfen davon in 5 ccm destilliertes W. schüttet, nachdem man in dasselbe einen Tropfen einer 10%ig. KCl-Lsg. gebracht hat. Es muß dann fast augenblicklich ein gelber Nd. entstehen (vgl. VAN LEENT, Ztschr. f. anal. Ch. **40**. 569; C. **1901**. II. 1178). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908**. 513—17. 1/9. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

W. A. Drushel, *Die Anwendung der Kobaltinitritmethode zur Bestimmung des Kaliums in Böden.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **56**. 223; C. **1908**. I. 1328.) Man zieht eine gewogene Menge des trockenen Bodens auf dem Wasserbad mit überschüssiger Salzsäure aus, verdampft den Überschuß der S., entfernt die Basen mit Na_2CO_3 oder NH_4OH und Ammoniumoxalat, dann Ammoniumsalze und organische Stoffe durch Glühen, löst den Rückstand in wenig W. mit einigen Tropfen Essigsäure, dampft das Gemisch mit einem Überschuß von Natriumkobaltinitrit ein, bis es dickfl. wird, rührt den Rückstand mit k. W. an und filtriert durch Asbest im Filtertiegel; dann wäscht man das gefällte Kaliumnatriumkobaltinitrit mit halbgesättigter Chloridlsg., behandelt es mit überschüssigem $KMnO_4$ in h. verd. Lsg., zerstört die Permanganatfarbe durch überschüssige s. n-Oxalsäure und titriert deren Überschuß mit Permanganat zurück. (Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 97—101. 8/7. New-Haven. Kent. Chem. Lab. der YALE-Univ.) HÖHN.

E. P. Moore und **J. W. Bain**, *Verlust an Kohlenstoff während der Lösung von Stahl in Kaliumkupferchlorid.* Es besteht noch immer eine Unsicherheit darüber, ob Verluste an Kohlenstoff auftreten, falls die Lsg. des Stahles in Kaliumkupferchlorid geschieht. Die Vff. wollten durch eine direkte Best. diese Ungewißheit beseitigen, lösten zu diesem Zwecke Stahl in der Kaliumkupferchloridlsg. u. führten die entweichenden Gase über erhitztes CuO in eine mit $Ba(OH)_2$ beschickte Absorptionsröhre. Das $BaCO_3$ wurde abfiltriert und als Sulfat gewogen. Bei einer Versuchsreihe wurde 0,05, bei einer anderen 1,22% Kohlenstoffverlust festgestellt. Die Autoren halten diese Zahlen nicht für absolut richtig, aber doch für solche von guter Annäherung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 845—46. 31/8. [16/5.].) MEUSSER.

Virgil Coblentz und **Otto B. May**, *Goldchloridchlornatrium.* Da sich bei der Ausführung der Au-Best. im Goldchloridchlornatrium nach der U. S. Pharmakopoe ein Teil der vorgeschriebenen Menge H_2O_2 zersetzt, bevor alles Au reduziert ist,

Digitized by Google

empfehlen Vff. bei diesem Verf. noch ein zweites Mal eine gleiche Menge H_2O_2 hinzuzufügen. Bei einer Neuausgabe der Pharmakopoe halten sie die Angabe von Formaldehyd (vgl. VANINO, Pharm. Zentralhalle **40**. 275; C. **99**. I. 1225) als Reduktionsmittel und die Anwendung von 0,3 statt 0,5 g Salz für besser. In bezug auf die Angaben BERNEGAUS (S. 432) über Chlorgoldnatriumunterss. sind Vff. der Ansicht, daß man, wenn bei diesen Analysen die Filtrate mit einer weiteren Menge Reduktionsmittel erhitzt worden wären, mehr Au gefunden hätte. (Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 108—9.) HEIDUSCHKA.

Wilhelm v. Genersich, *Nachweis und Bestimmung von Borsäure, Salicylsäure und Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln.* Kritische Besprechung und Durcharbeitung der hierfür vorhandenen Verff. auf Grund eigener Verss. Zum *Nachweise der Borsäure* ist die Curcumareaktion am geeignetsten u. zu ihrer *Best.* das von K. WINDISCH (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **9**. 641; C. **1905**. II. 272) abgeänderte Verf. von VADAM. Zum *Nachweise der Salicylsäure* empfiehlt Vf., die Lsg. mit H_3PO_4 anzusäuern und in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase einzudampfen; auf der der Fl. zugekehrten Seite des ersteren haftet ein mit verd. $FeCl_3$-Lsg. getränkter Streifen Filtrierpapier, womit der Nachweis noch bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 leicht gelingt. Die *Best. der Salicylsäure* geschieht am genauesten mit dem jodometrischen Verf. von FREYER. Zum *Nachweise der Benzoesäure* können fetthaltige Substanzen mit verd. Sodalsg. ausgezogen und dieser nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Ä. oder Bzl. die Benzoesäure entzogen werden. Nicht fetthaltige Substanzen können sofort mit Ä. oder Bzl. behandelt werden; für Bzl. eignet sich hierzu am besten der Perforierapparat von GADAMER. Der Nachweis gelingt dann mittels der $FeCl_3$-Rk. Die *Best. der Benzoesäure* kann durch Titration ihrer Lsg. oder durch Wägung des Rückstands nach vorsichtiger Verdampfung des Extraktionsmittels bei möglichst niedriger Temp. (Ä., PAe., Bzl. und Gemische der beiden letzten) geschehen, oder endlich durch Verdampfen des Extraktionsmittels nach Zusatz von etwas NH_3, Aufnehmen des Rückstands mit etwas W., Fällen mit verd. Bleiacetatlsg. u. Wägen des erhaltenen Bleibenzoats. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 209—25. 15/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

Franz v. Fillinger, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* Die von HEHNER (The Analyst **21**. 94; C. **96**. I. 1145) zunächst zur Prüfung von Milch auf Formaldehyd angegebene Rk. ist keine allgemeine Aldehydrk., sondern kommt anscheinend nur dem Formaldehyd zu. Auch verschiedene aromatische KW-stoffe u. SS., sowie Phenole und Aminoverbb. geben keine der Rk. ähnliche Färbung. Zum Eintritte der Rk. ist neben der Ggw. von Formaldehyd auch die Ggw. von Eiweiß oder Pepton Bedingung, und spielen diejenigen Eiweißkörper die wichtigste Rolle, die eine Indolgruppe enthalten. Bereits HEHNER beobachtete, daß Eiweiß bei der Rk. nicht durch Leim (Gelatine) ersetzt werden kann. Die Menge der vorhandenen Eiweißkörper ist nicht gleichgültig. Die Rk. gelingt am besten, wenn die zu prüfende Lsg. 0,1—0,4% davon enthält; außerdem sind auf 100 ccm Lsg. noch 10 Tropfen einer 5%ig. $FeCl_3$-Lsg. hinzuzufügen. 5—10 ccm der so vorbereiteten Lsg. werden dann mit gleichviel kons. H_2SO_4 im Reagensglas unterschichtet. Bei Ggw. von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle ein violettblauer Ring. Bei sehr wenig Formaldehyd ist die Färbung rötlich violett. Zum Nachweise in sonst eiweißfreien Lsgg. (z. B. in Destillaten) eignet sich wegen seiner Löslichkeit am besten das Pepton (WITTEsches Pepton). Zu konzentrierte Formaldehydlsgg. müssen verdünnt werden.

Zum *Nachweise des Formaldehyds in Milch* wird letztere auf das Zehnfache

Digitized by Google

verdünnt. Empfindlicher wird die Rk. aber, wenn man 50 ccm Milch mit 50 ccm 20%ig. Phosphorsäure versetzt u. die Hälfte des Gemisches abdestilliert. Es ließen sich in Milch noch 0,004%, im Destillat noch 0,0008% Formaldehyd nachweisen. Zum *Nachweise des Formaldehyds in Butter und Fleisch* wird erstere mit W. geschmolzen (am Rückflußkühler) und die wss. Lsg. geprüft. Fleisch wird mit dem gleichen Gewichte 20%ig. Phosphorsäure gemischt u. die Hälfte des Gesamtgewichts abdestilliert. Es ließen sich in Fleisch noch 0,024% Formaldehyd nachweisen; bei 0,016% wurde die Rk. schwächer und war bei 0,008% kaum sichtbar. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 226—31. 15/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. Dr. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

L. v. Liebermann, *Nachweis von eiweißartigen Körpern mittels Formaldehyd.* In Umkehrung der HENNEBERschen Rk. (vgl. vorst. Ref.) läßt sich noch 1 mg *Eieralbumin oder Albumose* (WITTEsches Pepton) in 10 ccm W. mit Formaldehyd nachweisen; die Rk. tritt aber auch noch in einer Verdünnung 1 : 50 000 ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 231. 15/8.) RÜHLE.

Franz v. Fillinger, *Über das Verhalten von metallischem Aluminium in Berührung mit Milch, Wein und einigen Salzlösungen.* Die Beobachtungen von PLAGGE und LEBBIN (Über Feldflaschen u. Kochgeschirre aus Aluminium. Berlin 1893. Verlag von AUG. HIRSCHWALD), nach denen vom sanitären Standpunkte aus die Verwendung von Trink- u. Kochgeschirren aus Al nicht bedenklich ist, werden durch eigene Verss. bestätigt; auch Milch, selbst saure, sowie Wein löst keine nachweisbaren Mengen von Al. $NaHCO_3$ ($^1/_{10}$-n. Lsg.) löste beträchtliche Mengen Al; $CaCl_2$, $CaSO_4$ und $MgSO_4$ vermehren, wahrscheinlich durch B. von Silicaten, das Gewicht des Al. Dementsprechend lösten alkalicarbonathaltige Mineralwässer beim Kochen etwas Al auf (12 mg auf 1,1590 g Gewicht des Al-Bleches) während an Ca-Salzen u. an $MgSO_4$ reiche Mineralwässer das Gewicht metallischen Al vermehrten (7 mg auf 1,2174 g). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 232—34. 15/8. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. Dr. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

J. Lifschütz, *Eine Spektralreaktion auf Oleinsäure.* 1 Tropfen *Oleinsäure* wird in 3—4 ccm Eg. gel., mit 1 Tropfen 10%iger, möglichst wasserarmer Chromsäurelsg. in Eg. versetzt, die Lsg. mit 10—12 Tropfen kons. H_2SO_4 vermischt u. stehen gelassen. Die grüne Farbe der Lsg. macht einer violett- bis kirschroten Platz, u. sie zeigt im Spektrum ein tiefdunkles, breites Absorptionsband im Grün dicht am Blau, ein schmäleres in demselben Spektralfeld näher dem Gelb und ein noch schwächeres zwischen Orange und Gelb. Erwärmen des Gemisches auf 70—80° beschleunigt die Entw. der Farbe und des Spektrums. Ggw. selbst großer Mengen gesättigter Fettsäuren beeinträchtigen die Rk. nicht. Bei fetten Ölen, also bei den *Oleinglyceriden*, tritt die Rk. mit dem charakteristischen Adsorptionsstreifen in noch markanterer Weise auf. Zusatz von Chlf. behebt die anfängliche Trübung. Die Intensität der Farbe (hier reines Violettrot) und des Spektrums, das mehrere Tage ungeschwächt sichtbar ist, ist dem Gehalt des betreffenden Öles an Oleinsäure proportional, und die Rk. kann zur quantitativen spektrometrischen Ermittlung der Oleinsäure in Fett- und Ölgemengen gut angewendet werden. Bei Ermittlung geringer Mengen Oleinsäure neben großen Mengen von Stearin-, bezw. Palmitinsäure sollen etwa 0,5 g Substanz in Arbeit genommen werden. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit auf 70—80° erwärmt und so viel Chlf. zugesetzt, bis in der lauwarmen Lsg. eine Trübung entsteht. Die Empfindlichkeit der Rk. ist 1 : 10 000—1 : 15 000. — Nach vorläufigen spektrometrischen Messungen dürfte der Ölsäuregehalt der vom Vf. untersuchten Probe des offizinellen Ricinusöls 0,6—0,8%,

Digitized by Google

betragen. Die ölige Säure des von den fremden Seifenfetten der Wollwäsche gereinigten oder mit Ä. direkt aus der Rohwolle extrahierten Wollfettes zeigt die Rk. nicht. — Geschmolzene Trichloressigsäure ruft dieselbe Farbe und Spektrum bei Oleinsäure direkt hervor, wie die Essigschwefelsäure bei der oxydierten Oleinsäure. Diese Rk. der Oleinsäure mit Trichloressigsäure ist der Rk. des Cholesterins mit demselben Reagens sehr ähnlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 446—52. 25/8. [2/7.] Bremen.) RONA.

Fernand Repiton, *Jodometrische Bestimmung der Harnsäure.* Der Vf. fällt die Harnsäure als Cuprosalz in essigsaurer Lsg., wobei die Phosphate in Lsg. gehen, und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige Cu jodometrisch, nachdem er es in die höhere Oxydationsstufe übergeführt hat. Er verwendet dazu gewöhnliche Kupferweinsäurelsg., von welcher er vor jeder Best. 10 ccm jodometrisch prüft. Er nimmt 20 ccm Harn, 5 ccm Essigsäure und 20 ccm der durch eine gesättigte Lsg. von Ammoniumsulfit entfärbten Kupferlsg., schüttelt lebhaft, läßt zum Ausfallen des Cuprourats $^1/_2$ Stde. stehen, füllt bis zur 100 ccm-Marke mit W., mischt, filtriert, bringt einen aliquoten Teil des Filtrats in ein Meßgefäß von 100 ccm, führt 4 ccm H_2SO_4 ein, kocht bis zum vollständigen Verschwinden des Geruches nach SO_2, um den Überschuß von SO_2 und NH_4 zu vertreiben und Cupro- in Cuprisulfat überzuführen, kühlt ab, fügt Na_2CO_3 zu, bis Cu auszufallen beginnt, gibt hierauf überschüssige reine Essigsäure zu, dann W. und läßt 2 g reines, jodatfreies KJ sich auflösen. Dann gibt er titrierte $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu, bis der größte Teil des freien Jods verschwindet und die Fl. gelbliche Färbung annimmt, hierauf ein wenig Stärkelsg. und dann Thiosulfatlsg. bis zum Verschwinden der blauen Färbung. Es entspricht nach:

$$2Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4KJ = Cu_2J_2 + 4KC_2H_3O_2 + 2J$$

1 J = 1 Cu. Ist A die Menge des Cu in 10 ccm Kupferweinsäurelsg., α die durch Jodometrie gefundene, so ist $A - \alpha$ die an Harnsäure gebundene Menge Cu. (Revue générale de Chimie pure et appl. 11. 285—86. 26/7.) BLOCH.

J. Bougault, *Über das Verfahren von Messinger und Vortmann zur Bestimmung einiger Phenole. Trennung der Salicylsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 543.) Nachzutragen ist folgendes. Die Verss. des Vfs., bei der Einw. von Jod und Sodalsg. auf Salicylsäure *Trijodsalicylsäure* als Zwischenprod. der Rk. zu fassen, blieben ergebnislos. Da auch die Angaben der chemischen Literatur über diese Verb. sehr ungenau sind, so ist anzunehmen, daß eine Trijodsalicylsäure bisher niemals erhalten worden ist. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 145—54. 16/8.) DÜSTERBEHN.

G. Halphen, *Über die Charakterisierung der Benzoesäure und ihren Nachweis in der Butter.* Die MOHLERsche Probe ermöglicht den Nachweis von ca. 0,5 mg Benzoesäure, wenn man wie folgt verfährt. Man bringt in ein ca. 16 cm langes Reagensrohr die Benzoesäure, gießt 2 ccm reine 66er H_2SO_4, sodann 0,2 ccm rauchende oder gewöhnliche HNO_3 darauf, mischt und erhitzt unter zeitweiligem Rühren über einer Bunsenflamme von ca. 4 cm Höhe derart, daß die Flamme den Boden der Röhre nicht berührt. Sobald die M. Blasen zu werfen beginnt, hört man mit dem Rühren auf und erhitzt ruhig weiter, bis die Dämpfe in der Röhre dicht geworden sind und sich mit weißen Dämpfen gemischt haben. Nach dem Erkalten gibt man unter Umschwenken 5—6 ccm W. u. allmählich so viel gesättigte Natriumsulfitlsg. hinzu, bis in der Röhre keine gelben Dämpfe mehr vorhanden sind, läßt erkalten und überschichtet die Fl. vorsichtig mit reinem NH_3, worauf eine mehr

Digitized by Google

oder weniger intensive orangerote Färbung auftritt. Ist bei nicht genauer Einhaltung der Arbeitsweise die Rk. negativ ausgefallen, so ruft ein Tropfen Ammoniumsulfhydrat, auf die Oberfläche der alkal. Fl. gebracht, sehr häufig an der Berührungsstelle der Fll. eine rote Färbung hervor.

Zum Nachweis der Benzoesäure in Butter schm. man letztere auf gesättigtem Kalkwasser, zieht nach dem Erkalten die wss. Fl. ab, säuert sie mit Phosphorsäure an, schüttelt sie mit dem halben Volumen Ä. aus u. verdunstet den Ä. Man läßt den Rückstand an der Luft trocknen, übergießt ihn mit 2 ccm H_2SO_4, erhitzt gelinde unter Rühren (nicht über 100—110°), läßt erkalten, gibt 0,2 ccm rauch. HNO_3 hinzu, gießt die Fl. in ein Reagensrohr u. verfährt wie oben angegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 201—3. 1/9.; Moniteur scient. [4] **22**. II. 602.) DÜSTERB.

Casimir Funk, *Über den Wert der zur Bestimmung des Harnzuckers verwendbaren Methoden.* Allein auf Grund des Unterschiedes zwischen den polarimetrischen Werten und den nach BANG erhaltenen titrimetrischen darf auf das Vorhandensein einer neuen linksdrehenden, unbekannten Substanz in Diabetikerharnen (vgl. BORCHARDT, Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 241; C. **1908**. I. 2052) nicht geschlossen werden. Bei Anwendung der BERTRANDschen Zuckertitrationsmethode stimmen diese Werte ausreichend überein. Dieses Verf. kann wegen seiner Genauigkeit u. scharfen Umschlages für Zuckerbestst. auch im Harn empfohlen werden. Es besteht darin (vgl. Bull. de la Soc. de chim. de France **35**. 1235), daß die zuckerhaltige Fl. mit einer FEHLINGschen Lsg. von bestimmtem Gehalt 3 Min. lang gekocht, der Cu_2O-Nd. auf einem Asbestfilter abfiltriert und mit h. W. nachgewaschen wird. Der Nd. wird in einer Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4 gel. und das entstandene Ferrosalz mit $KMnO_4$-Lsg. titriert. — Die BANGsche Methode ist für reine Zuckerlsgg. von ausreichender Genauigkeit; für exakte Harnzuckeranalysen kann sie jedoch keine Anwendung finden; da diese bis zu 0,7% zu hohe Werte liefert. Dies beruht darauf, daß die BANGsche Methode die Gesamtreduktion des Harnes bestimmt. Nach BERTRAND zeigt ein normaler Harn eine Reduktion (auf Traubenzucker berechnet) von 0,08%, nach BANG eine solche von 0,2—0,4%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 507—11. 25/3. [12/7.] Wiesbaden. Chem. Lab. d. inn. Abt. d. städt. Krankenhauses.) RONA.

M. Herman, *Forensischer Nachweis von Stärkemehl mit Hilfe des polarisierten Lichts.* Das Bild, welches Stärkekörner unter dem polarisierenden Mikroskop darbieten, ist außerordentlich charakteristisch, und die Anwendung dieses Instruments ermöglicht zuweilen den Nachweis von Stärkemehl, wenn andere Methoden völlig versagen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 340—42. Aug.-Sept.) HENLE.

C. A. Browne, *Chemische Analyse und Zusammensetzung amerikanischer Honige.* Es sollte 1. die allgemeine Zus. der Landeshonige im Hinblick auf den Einfluß der verschiedenen Blumennektare, sowie der örtlichen Bedingungen bestimmt werden, 2. eine allgemeine Regel für die Schwankungen in der Zus. der amerikanischen Honigsorten aufgestellt werden, u. 3. sollten die offiziellen Verff. der Honiganalyse nachgeprüft und womöglich verbessert werden.

Die Unterss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, ergaben zu 1 u. 2, daß Luzernenhonige gewöhnlich niedern Gehalt an Dextrin und unbestimmter Substanz und höchsten Rohrzuckergehalt von allen Sorten besaßen; Kompositenhonige lagen in bezug auf organischen Nichtzucker über dem Durchschnitte; Rosaceenhonige enthielten wenig Dextrin, aber viel unbestimmte Substanz; Buchweizenhonige enthielten fast keinen Rohrzucker und gaben Tanninrk. Ebenso verhielten sich Honige von Sumach, Pappel, Eiche, Hickory u. anderen Bäumen; sie enthielten sämtlich viel Dextrin, Asche und Honigtau.

Digitized by Google

Tupelo-, Mangrove- u. Salbeihonige besaßen hohen Lävulosegehalt. Die erwähnten Unterschiede besitzen keine allgemeine Gültigkeit und berechtigen nicht zu umfassenden Schlußfolgerungen hinsichtlich der Zus. jeder Sonderart Honig. Der Einfluß der Umgebung macht sich hauptsächlich auf den Wassergehalt bemerklich. Es scheint, als ob die Staaten des oberen Mississippi, die höhere Luftfeuchtigkeit besitzen, Honig erzeugen, der über 3,5% mehr W. enthält als der der trockenen Südweststaaten. Die Unterss. zu 3. erstreckten sich auf die Best. der direkten und Inversionspolarisation bei 20 und bei 87°, sowie des Gehaltes an W., Invertzucker, Rohrzucker, Asche, Dextrin und der Acidität. In einigen Fällen wurde auch der Gehalt an N und an Pentosanen bestimmt. Untersucht wurden über 100 Proben reiner Honige; sie wurden aus über 50 verschiedenen Blumensorten gewonnen.

Zur *Ausführung der Polarisation* wird das Normalgewicht (26 g) Honig zu 100 ccm bei 20° nach Zugabe von 5 ccm Tonerdebrei gelöst. Nach 18—20 stdg. Stehen der filtrierten Lsg. wird bei 20 u. bei 87° polarisiert, desgleichen nach dem Invertieren der Lsg. Aus dem Unterschied der beiden Polarisationen bei 20 u. 87° läßt sich der Gehalt an Lävulose annähernd berechnen, da die Änderungen derselben zumeist völlig durch die Änderung der spezifischen Rotation der Lävulose bedingt sind. Nach WILEY ergibt 1 g Lävulose in 100 ccm für jeden Grad Celsius eine Änderung von 0,0357° VENTZKE; die Änderung für einen Temperaturunterschied von 67° beträgt somit 2,3919°. Die Differenz zwischen der direkten Polarisation eines Honigs bei 20 u. 87°, dividiert durch 2,3919, ergibt demnach die g Lävulose im Normalgewicht Honig. Sind die Lsgg. nicht bei 20 u. 87°, sondern stets bei 20° hergestellt und jeweils auf 87° erhitzt worden, so sind die erhaltenen Ergebnisse zum Ausgleich der Ausdehnung des W. von 20 auf 87° mit 1,0315 zu multiplizieren. Betreffs der chemischen Verff. sind wesentliche Abweichungen von den bei uns gebräuchlichen nicht vorhanden. Zur *Best. der Dextrine* werden 8 g Honig (von Honigtauhonig nur 4 g) mit 4 ccm W. in einen 100 ccm Kolben gespült und dieser mit absol. A. aufgefüllt. Nach dem völligen Absetzen des Dextrins (nach etwa 24 Stdn.) wird die klare Fl. durch ein Filter dekantiert und der Nd. mit 10 ccm A. (95%ig.) nachgewaschen. Das im Kolben und auf dem Filter vorhandene Dextrin wird dann in wenig k. W. gelöst und die Lsg. in einer Platinschale eingedampft, getrocknet und gewogen. Der Rückstand wird dann wieder in W. gelöst und in aliquoten Teilen dieser Lsg. vor und nach der Inversion vorhandener Zucker ermittelt. Der Unterschied zwischen dem Gesamtniederschlag und dem Gehalt an Zucker gibt den Gehalt an Dextrin mit einer hohen Annäherung an.

Den Schluß der Arbeit bildet eine eingehende Besprechung des *Nachweises von Verfälschungen des Honigs*, sowie von Verschnitten aus Honigtau u. reinem Blütenhonig. Zum Nachweise von Stärkezucker wird die von BECKMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 35. 267. [1896]) angegebene Probe auf Erythro- u. Amylodextrin mit Jod empfohlen. Neben der LEYschen Probe zum Nachweise von Invertzucker wird die Anilinacetatprobe (Rotfärbung) empfohlen, die auf der Tatsache beruht, daß jeder künstlich dargestellte Invertzucker geringe Mengen Furfurol enthält. Hinsichtlich aller Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 751—806. September. Übersetzung des 110. Berichtes der chemischen Abt. des Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten vom 14/3. 1908.) RÜHLE.

W. J. Young, *Mikroskopische Untersuchungen der Honigpollen.* Unters. über die Zahl der im Honig vorkommenden Pollenkörner, sowie über die Erkennung u. Mk. des Pollens solcher Blüten, die gewöhnlich von Bienen besucht werden. An-

Digitized by Google

hang zu vorsteh. Ref. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 806—20. September. Übersetzung des 110. Berichtes der chemischen Abt. d. Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten vom 14/3. 1908.) RÜHLE.

Martin Renner, *Beitrag zur Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle.* Nachprüfung des Verf. von v. LIEBERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 1009; C. **1902**. I. 74) zu dem Zwecke, festzustellen, ob es Ergebnisse liefert, die mit der handelsmäßigen Einteilung der Mehle übereinstimmen, und ob das hiernach bestimmte Ausdehnungsvermögen des Klebers als ein Maß für die Backfähigkeit der Mehle, d. h. für die Dehnbarkeit des Teiges, gelten kann. Die angestellten Verss. haben das Verf. nach beiden Richtungen hin als geeignet zur Wertbest. der Mehle erkennen lassen. Außerdem wurde die bereits von v. LIEBERMANN gemachte Beobachtung bestätigt, daß zwischen Menge und Ausdehnungsfähigkeit des Klebers kein Zusammenhang besteht. Die direkte Best. des Rauminhalts der gebackenen Klebekugeln ist unnötig; es genügt die Ablesung der Steighöhe des Öles im App. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 234—38. Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. Direktor: Prof. L. v. LIEBERMANN.) RÜHLE.

Basil G. Mc Lellan, *Die Bestimmung des Fettes in eingetrockneter Milch.* Von den Methoden zur Best. des Fettes in eingetrockneter Milch gibt nur die nach W. SCHMIDT rasch brauchbare Resultate; dieselbe besteht im Behandeln von 2 g Milch u. w. W., Kochen mit HCl und Extrahieren mit Ä. Extraktionen der Milch im SOXHLETschen App. gaben nur bei mehrtägiger Anwendung von Ä. (D. 0,720) gute Zahlen, während Petroläther oder reinster, wasserfreier Ä. zu niedrige, Methyläther (D. 0,720—0,730) dagegen zu hohe Resultate lieferten, da durch letztere auch andere Substanzen als Fett aus der Milch ausgezogen wurden. (The Analyst **33**. 353—56. Sept.) DITTRICH.

Milchwirtschaftliche Zentralstelle für Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow, *Eine neue Fettbestimmungsmethode in der Butter.* Das Verf. beruht auf der Auflösung und Abscheidung der Buttermilchbestandteile durch eine spezifisch schwere, alkalisch reagierende Fl. unter Anwendung der Zentrifugalkraft; gleichzeitig wird eine Lsg. des Fettes durch PAe. bewirkt. Durch Messung der abgeschiedenen Nichtfettbestandteile und Abzug von 100 ergibt sich die Menge des Butterfettes in %. Zur Ausführung des Verf., das 5 g Butter erfordert, dient ein eigens konstruiertes Butyrometer. Die Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse unter sich wie auch mit der Gewichtsanalyse ist gut (größter Unterschied etwa 0,5%.) (Milch-Ztg. **37**. 411—12. 29/8.) RÜHLE.

A. Schoonjans, *Die experimentellen Fehlergrenzen bei der Bestimmung des Wassers in der Butter.* Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Form des bei der Unters. von Butter auf ihren Wassergehalt verwandten Gefäßes, die Dauer des Erhitzens und sonstige Nebenumstände auf das Analysenresultat ausüben. Es zeigte sich, daß die geringsten Abweichungen bei den Arbeitsbedingungen schon beträchtliche Schwankungen in den Resultaten zur Folge haben können, und daß deshalb eine genaue Ermittlung des Wassergehalts von Butter durch direktes Erhitzen derselben auf eine bestimmte Temperatur nicht zu erzielen ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 342—60. Aug.-Sept. Gent.) HENLE.

Heike, *Die Nebenerzeugnisse der Gärung und ihre Erkennung im Branntwein.* Um für steuertechnische Zwecke schnell annähernd feststellen zu können, ob der Gehalt eines Branntweins an Nebenprodd. der Gärung und Dest. 1 Gew.-% über-

Digitized by Google

schreitet oder nicht, versetzt man je 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins, sowie einer „Normalfusellösung", bestehend aus einem ca. 88-gewichtsprozentigen Branntwein, der 1 Gew.-% der vorhandenen Alkoholmenge an Nebenerzeugnissen gelöst enthält, gleichzeitig mit je 10 ccm einer schwach violetten *Lösung von $KMnO_4$*. Dasjenige Gemisch, welches sich schneller entfärbt, enthält den Branntwein mit dem höheren Gehalt an Nebenerzeugnissen der Gärung und Dest. (Ztschr. f. Zollwesen u. Reichssteuern **8**. 165—68. 23/7. Northeim.) HAHN.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neue Methode zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren im Wein*. (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 338—40. Aug.-Sept. — C. **1908**. II. 912.) HENLE.

Joseph Race, *Bieranalyse*. I. Die Anwendung des Refraktometers zur Alkohol- und Extraktbest. Durch Vergleiche der Resultate der Dest.-Methode und des refraktometrischen Verf. kommt Vf. zu dem Schluß, daß die BARTHsche Gleichung (Ztschr. f. ges. Brauwesen **28**. 303; C. **1905**. I. 1747) bei Proben unter ca. 4,5% A.-Gehalt sehr zufriedenstellende Resultate gibt, aber bei solchen mit höherem A.-Gehalt die Werte zu niedrig ausfallen, für letztere Proben zieht Vf. daher folgende Gleichung vor:

$$x = [0{,}00778r - 0{,}0029s]100000,\quad y = [0{,}0035r + 0{,}00130s]100000.$$

Jedenfalls erhält man mit dem Refraktometer ebenso genaue Resultate wie durch die Dest.-Methode in viel kürzerer Zeit als mit letzterer. Chloride: 50 ccm der Probe werden mit 0,5 g $BaCO_3$ verdampft, der Rückstand bis zur B. einer schwarzen Asche erhitzt, die Asche mit h. W. gut ausgezogen, der Auszug filtriert und mit $AgNO_3$ in der gewöhnlichen Weise titriert. — Zahlreiche Verss. zeigten die Unrichtigkeit von RATCLIFFs Angaben (The Analyst **32**. 85; C. **1907**. I. 1448), daß es unnötig sei, die Chloride durch Zusatz von Alkali zu fixieren. Die Chloridbestimmungsmethode von LOUBIOU (Rep. Pharm. 1898. 3. **10**. 493) erwies sich als ungeeignet, da keine deutliche Endrk. erhalten wurde. Sulfate: An einer Anzahl von Sulfatbestst. mit und ohne Zugabe von Soda zeigt Vf., wie schon WINDISCH (Wchschr. f. Brauerei **22**. 17; Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 155; C. **1905**. I. 902) hervorgehoben hat, daß ein solcher Zusatz nötig ist. Durch Verss. mit Mischungen von Gips und verschiedenen Substanzen bestätigt Vf. die Ansicht RATCLIFFs (The Analyst **32**. 82; C. **1907**. I. 1226), daß bei Ggw. von sauren Phosphaten während des Veraschens ein Verlust von H_2SO_4 entsteht.

II. Die Hefeernährung u. toxische Wirkung der Malz- u. Surrogatbiere. Der Gehalt an P_2O_5 in Malzbieren ist bedeutend höher als in Surrogatbieren, die P_2O_5-Best. in der Asche eignet sich daher besser als die N-Best. zur Unterscheidung dieser Biere. Durch Verss. stellte Vf. fest, daß reine Malzwürze das günstigste Verhältnis von P_2O_5 : N für die Hefeernährung hat (vgl. STERN, Journ. Soc. Chem. Ind. **17**. 1167; Proceedings Chem. Soc. **1898/99**. Nr. 198. 182; C. **99**. I. 132), die Surrogatwürzen besitzen ein bedeutend niedrigeres Verhältnis, so daß also kein Überschuß von P_2O_5 vorhanden sein kann. — Die physiologische Wrkg. der Biere kommt, abgesehen von A., den Bestandteilen des Hopfens zu. Verglichen mit Infusum lupuli (1 : 20) entsprechen ca. $^1/_4$—$^1/_2$ l Bier einer medizinischen Dosis. Die in Surrogatbieren vorhandenen Huminstoffe kommen im Vergleich zum Hopfen gar nicht für die toxische Wrkg. in Betracht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 544—47. 15/6. [3/4.] Manchester.) HEIDUSCHKA.

Joseph Race, *Die Bestimmung von Alkohol und Extrakt in geistigen Getränken mit Hilfe des Refraktometers*. Vf. prüfte die REIGLERsche Methode (The Analyst

Digitized by Google

31. 133; Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. 223) auf ihre Anwendbarkeit für geistige Getränke wie *Brandy* und *Whiskey*. Ausgeführt wurden die Verss. mit einem PULFRICHschen Refraktometer bei 15,5° und die Resultate auf die Na-Linie bezogen. Bei Mischungen von A. und W. zeigte es sich, daß die Refraktionswerte nicht proportional den Mischungsmengen von A. und W. ist. REIGLER stellte fest, daß beim *Wein* nach Berücksichtigung des Extraktgehaltes die Differenz des so erhaltenen Refraktionsindex und desjenigen des W., dividiert durch eine Konstante (67—68), den %-Gehalt des A. angibt. Die beim Wein erhaltenen Werte sind höher als die der entsprechenden A.-W.-Mischungen, weil der Wein noch verschiedene andere Stoffe enthält, die das Resultat der Refraktion erhöhen, wie aus folgenden Brechungsexponenten ersichtlich ist: *Essigsäure* 1,37322, *Äthylacetat* 1,37432, *Amylalkohol* 1,40912, *Alkohol* 1,36444. Vf. stellte eine Tabelle der Refraktionszahlen von A.-Mischungen von 1—100% auf, mittels der sich die REIGLERsche Methode für geistige Getränke benutzen läßt. Man braucht nur folgende drei Brechungsindices zu bestimmen: 1. Von dem zu untersuchenden geistigen Getränk (x). 2. Von der Fl., die durch Abdampfen von 25 ccm des geistigen Getränkes und Wiederauffüllen mit W. auf 25 ccm erhalten wird (y). 3. Von W. (z). Es ist dann a (Refraktionsindex der A.-Mischung mit demselben A.-Gehalt, wie das geistige Getränk) = x — (y — z). Mittels des so erhaltenen Wertes für a läßt sich dann in der Tabelle der A.-Gehalt finden. Die Differenz der Brechungsexponenten der Lsg. des Verdampfungsrückstandes und des W. entsprechen dem Extraktgehalt. Der Analysenfehler dieser A.-Bestimmungsmethode beträgt auf den %-Gehalt des A. berechnet ca. 0,1%. Aus der zum Schluß gegebenen Analysentabelle seien noch folgende Werte angeführt: Brandy 34—50,96% A.- u. 0,539—0,801% Extraktgehalt, Whiskey 34—46,46% A. 0,105—0,56% Extrakt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 547—48. 15/6. [3/4.] Manchester.) HEIDUSCHKA.

Eduard Spaeth, *Die chemische und mikroskopische Untersuchung der Gewürze und deren Beurteilung.* (Siehe nachfolgendes Ref.) Vf. gibt an der Hand der Literatur eine Charakteristik der einzelnen Gewürze u. beschreibt die histologischen Merkmale, die chemische Zus., die chemischen Untersuchungsmethoden, sowie die in Anwendung kommenden Fälschungsmittel und deren Nachweis. Auch werden jedesmal die Anforderungen, welche die von verschiedenen Ländern ausgegebenen Vereinbarungen an eine normale handelsfähige und zum Verkauf geeignete Ware stellen, aufgeführt. (Pharm. Zentralhalle 49. 517—23. 2/7. 539—47. 9/7. 569—72. 16/7. 581—88. 23/7. 601—9. 30/7. 626—32. 6/8. 648—61. 13/8. 673—84. 20/8. 698 bis 706. 27/8. 718—29. 3/9. Erlangen.) HEIDUSCHKA.

L. Rosenthaler, *Die Eisenchloridreaktion der Nelken.* Der Ansicht, daß der Gerbstoff der Nelken mit $FeCl_3$ keine Rk. gibt, die SPAETH (s. vorsteh. Ref.) auf Grund der Verss. von TSCHIRCH-OESTERLE ausspricht, tritt Vf. entgegen. Aus seinen eigenen Verss. geht unzweifelhaft hervor, daß die Nelken einen gerbstoffartigen Stoff enthalten, und daß dieser die $FeCl_3$-Rk. der Nelken mindestens zum Teil verursacht. (Pharm. Zentralhalle 49. 647—48. 13/8. Straßburg i/E.) HEIDUSCHKA.

O. Miller und **I. Smirnow**, *Über die Oxydation des Indigotins durch Kaliumpermanganat.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 625—37. — C. 1908. I. 2062.) LUTZ.

N. Rusting, *Über die Bestimmung des Hydrastins im Hydrastisfluidextrakt.* Auf die Mitteilungen von HEYL (Apoth.-Ztg. 22. 907; C. 1907. II. 1991; vgl. auch Apoth.-Ztg. 22. 1058; C. 1908. I. 304) bezug nehmend, führt Vf. aus, daß nach seiner Ansicht der Grund für die von HEYL erhaltenen abweichenden Resultate

Digitized by Google

darin liege, daß seine (Vfs.) Vorschrift nicht genau befolgt worden sei. Vf. weist darauf hin, daß die Mischung von W. u. Extrakt eingekocht und nicht nur auf dem Wasserbade eingeengt werden müsse, daß die äth. Lsg. auf 10 ccm einzudampfen sei, u. daß der PAe. mit der Zeit eine Veränderung erleide, infolge deren er beim Abdestillieren eine fettige Substanz hinterlasse. (Apoth.-Ztg. **23**. 624. 26/8. Batavia.)

DÜSTERBEHN.

Johannes Paessler und **Theodor Veit**, *Zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von Gerbextrakten.* Das hierfür von PAESSLER (Deutsche Gerber-Ztg. **1907**. Nr. 189—93; Collegium **1907**. 309—13; C. **1907**. II. 1366) vorgeschlagene Verf. wird etwas abgeändert: Es werden solche Extraktmengen gelöst, als nach der Analyse 5, 12,5, 25 und 35,5 g Gesamtlöslichem (entsprechend Stärke 1, 2, 3 und 4) entsprechen; die Lsgg. werden auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. Das Lösen wird vorgenommen a) durch 2-stdg. Schütteln in einer 250 ccm-Maßflasche mit so viel W. gewöhnlicher Temperatur, daß dieses mit dem zu lösenden Extrakte etwa 250 ccm beträgt, und b) mit so viel W. von 90—100°, daß das Gesamtvolumen fast 250 ccm ausmacht. Zur Best. des Gesamtlöslichen werden folgende Mengen eingedampft: Stärke 1: 50 ccm, 2: 20 ccm, 3: 10 ccm und 4: 6,7 ccm. Der ungefähre Trockenrückstand beträgt in allen Fällen 1 g. Die Berechnung geschieht wie früher (l. c.) angegeben. Zur Vermeidung von Fehlern durch Ausscheidung swl. Gerbstoffs müssen die Arbeiten vom Auflösen bis zum Eindampfen am gleichen Tage ausgeführt werden.

Zur Prüfung des Verf. haben Vff. mehr als 40 Extrakte danach untersucht; angegeben werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Eichenholz-, Kastanien-, Quebrachoholzextrakten, von Fichtenrinden-, Mallet-, Mangroven-, Mimosen- und Myrobalanenextrakt. Sämtliche Extrakte wurden nach dem Schüttel- und dem Filterverf. untersucht; die Endzahlen (Ausnutzung des Gerbstoffs in Prozenten des Gerbstoffgehaltes) zeigen keine großen Unterschiede zwischen beiden Verff. (höchstens 1—1½%). Die bei den auf heißem Wege gewonnenen Lsgg. erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Ausnutzung des Gerbstoffs eine sehr verschiedene und wechselnde ist, insbesondere gilt nicht als Regel, daß sie mit der Zunahme der Stärke der Lsg. sinke, da sie umgekehrt in stärkerer Lsg. vielfach eine bessere ist als in schwächerer. Die Ausnutzung sank bei den untersuchten Extrakten mit zunehmender Stärke besonders bei den nicht behandelten, swl. Quebrachoextrakten, sie stieg mit zunehmender Stärke bei den meisten Kastanienholzextrakten und manchen behandelten Quebrachoextrakten, sie sank bis zur zweiten oder dritten Stärke und stieg dann wieder bei manchen behandelten Quebrachoextrakten und dem Myrobalanenextrakt. Bei anderen Extrakten blieb die Ausnutzung bei den verschiedenen Stärken annähernd gleich. Es ist zu beachten, daß das Verhalten eines Extrakts sich nicht nur nach der Art des Gerbmaterials, sondern auch nach der Extraktions- und sonstigen Behandlungsweise etc. richtet, so daß das Verhalten eines Extrakts in bezug auf seine Löslichkeit nicht von vornherein feststeht, sondern von Fall zu Fall geprüft werden muß. Die Ergebnisse bei den bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Lsgg. weichen meist nicht wesentlich von den bei auf heißem Wege gewonnenen Lsgg. ab. (Collegium **1908**. 295—304. 15/8. 308—20. 22/8. 322—31. 29/8. [27/7.] Freiberg. Deutsche Vers.-Anst. für Lederind.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Zur Wertbestimmung der Leuchterdöle.* Vf. empfiehlt, für die photometrische Unters. der Leuchterdöle folgendermaßen zu verfahren. 1. Handelt es sich darum, die für eine, in diesem Sinne neue, bezw. nicht hinlänglich erprobte Leuchterdölsorte passendste Lampenkonstruktion ausfindig zu machen oder auch z. B. in einem Streitfalle die Leistungsfähigkeit (Leuchtkraft) eines unbekannten Leuchterdöls zu bestimmen, so wendet man das von PRÖSSDORF (Petroleum **3**. 231)

Digitized by Google

angegebene Verf. an. 2. Will man die Leistungsfähigkeit einer bekannten Leuchterdölsorte unter Verwendung einer gegebenen Lampenkonstruktion, die sich für diese Sorte erfahrungsgemäß am besten eignet, in exakter Weise ermitteln, so bedient man sich zur Best. der Leuchtkraft am zweckmäßigsten des WEBERschen Photometers mit der LUMMER-BRODHUNschen Prismenkombination, doch muß man jeden Vers. drei- bis fünfmal wiederholen und die Versuchslampe mittels eines Normalöles prüfen („eichen"). Als Normalöl empfiehlt sich für die Lampen, die für kohlenstoffärmere, insbesondere für die pennsylvanischen Leuchtöle bestimmt sind, das gleichmäßig zusammengesetzte KORFFsche Kaiseröl. 3. Für die Zwecke der gewöhnlichen Betriebskontrolle, wie auch bei der täglichen Unters. bekannter Leuchterdölsorten kann man sich darauf beschränken, unter Verwendung graduierter Lampenzylinder im Verlaufe der Brennzeit einige Male die Flammenhöhe zu ermitteln, wobei man so verfahren muß, daß man aus der meistens recht unregelmäßigen Flammengestalt einen regelmäßig gestalteten Flammenzylinder schätzungsweise konstruiert und dessen Höhe ermittelt. Natürlich muß man sich auch bei dieser Prüfung davon überzeugen, ob die Ursache etwaiger Abweichungen in der Beschaffenheit der Lampe (Docht, Zylinder, Brenner) oder in der des Öles zu suchen ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 212—14. Sept.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

K. Bunte, *Retortenöfen und deren Kontrolle.* (Vortrag auf der 55. Jahresversammlung des Vereins Sächs.-Thür. Gas- u. Wasserfachmänner in Eisenach 1908.) Vf. skizziert kurz die Verhältnisse, die für die *Beurteilung und Behandlung der Retortenöfen in Gasanstalten* wichtig sind. Außer den verschiedenen Ofentypen werden dabei besonders die Kontrollmethoden (Beobachtung des Zuges im Ofen, Temperaturmessung, Gasanalyse) besprochen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 785 bis 790. 29/8. Karlsruhe.) GROSCHUFF.

K. Fehrmann, *Über die Wärmeausnutzung in Kartoffeltrocknungsapparaten.* Zwischen *Dampfwalzenapparaten* und *Feuertrocknungsapparaten* besteht kein großer Unterschied; erstere sind mehr für kleinere, letztere für größere Anlagen zu empfehlen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 390—91. 3/9.) MEISENHEIMER.

W. H. Lindley, *Auffindung von Bezugsquellen für die Wasserversorgung größerer Städte auf wissenschaftlicher Grundlage.* Vf. erläutert die Anwendung der topographischen, geologischen, hydrologischen, physikalischen u. chemischen Methoden zur Auffindung von W. für Versorgungszwecke an der Hand praktischer Beispiele (Frankfurt a/M., Bukarest, Jassy, Crajova, Baku, Ploesti, Tiflis, Trier und Lodz.) (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 717—25. 8/8. 767—76. 22/8. 844—53. 12/9. Frankfurt a/M.) PROSKAUER.

O. Schönherr, *Die Oxydation des Stickstoffs der Luft.* (Vortrag vor dem Verein Deutscher Chemiker.) Redner gibt eine Darstellung über die *Herst. von Salpeter* nach dem Verf. der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, wobei er das Verf. durch Experimente erläutert. Das N-O-Gemisch muß auf hohe Temp. gebracht und die hocherhitzte Gasmasse ganz plötzlich abgekühlt werden. Das geschieht bei dem Verf. von BIRKELAND u. EYDE dadurch, daß die Luft im wesentlichen quer zur Hauptausdehnung eines Lichtbogens, d. h. möglichst durch diesen selbst hindurchgeführt wird, bei dem Verf. der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik dadurch, daß die Luft in der Längsausdehnung eines Lichtbogens von großer Länge an

Digitized by Google

diesem entlang geführt wird (vgl. DRP. 201279, S. 1139). Die entstehenden nitrosen Gase werden, nachdem sie zur Heizung von Dampfkesseln gedient u. sich hierbei abgekühlt haben, durch Rieseltürme mit W. geschickt, wo sie sich in Salpetersäure umwandeln, die zur Auflösung von Kalkstein dient. Die so entstehende Lsg. von salpetersaurem Kalk wird mittels Dampf im Vakuum eingedampft. — Die Länge einer Flamme im Dauerbetrieb beträgt ca. 5 m, ihr Energiegehalt etwa 600 PS; die Luft wird durch die abgehenden heißen Gase vor ihrem Eintritt in das eigentliche Elektrodenrohr in systematischer Weise auf ca. 500° vorgewärmt. — Ausführliches siehe Original. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1633—37. 31/7. [1/7. 11/6.*] Ludwigshafen-Jena.) BLOCH.

Ernst Stern, *Über mikrographische Zementuntersuchung.* Der Vf. ergänzt die nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. S. 268 referierte Arbeit u. teilt Unterss. über einige technische Eisenportlandzemente mit. Näheres darüber vgl. im Original. (Chem.-Ztg. **32**. 877—79. 12/9. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde, Abt. f. Metallographie.) BLOCH.

G. Hannack, *Magnetstahl.* Vf. gibt einige Beobachtungen aus der Praxis über die Beziehungen zwischen chemischer Zus. und magnetischer Leistungsfähigkeit der Stahle wieder. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **28**. 1237—40. 26/8.) GROSCHUFF.

A. Bogojawlensky und **V. Humnicki**, *Untersuchungen über das Raffinieren von Rohspiritus.* Die Vff. wollten folgende Fragen aufklären: 1. Welche Wrkg. übt *Holzkohle* auf Rohspiritus aus? 2. Bis zu welchem Grade ist bei Anwendung von Kohle eine Mehrerzeugung von Spiritus I. Qualität (Spiritus, welcher bei der SAVALLEschen Probe farblos bleibt) möglich, wenn man dabei die Bedingungen beobachtet, die für die Reindarst. eines mehr als 65%igen Spiritus gegeben sind? Einzelheiten über die Verss. der Vff. vgl. im Original. Ihre Resultate sind:

Der durch Kohle filtrierte Spiritus enthält viel weniger Fuselöle als der nicht filtrierte; die Aldehydmenge im Filtrate ist größer als im Rohspiritus, jedoch findet bei sehr großem Aldehydgehalt im Rohspiritus eine Verminderung der Aldehydmenge statt. Im Filtrat ist die Estermenge kleiner als im Rohbranntwein (verseifende Wrkg. des Alkalis und Adsorptionsfähigkeit der Kohle). Nach der Filtration verschwinden kleine Furfurolmengen gänzlich, größere hinterlassen Spuren. Die in der Kohle befindlichen Alkaliverbb. neutralisieren die SS. des Rohspiritus gänzlich, ein etwaiger Überschuß zeigt sich im Filtrat. Im filtrierten Rektifikat findet man mehr Fuselöle als in rektifiziertem Sprit, der nicht filtriert wurde; diese Differenz ist klein und hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit des Spiritus. Zwischen der Aldehyd- und Estermenge im filtrierten und nicht filtrierten Rektifikat existieren keine wesentlichen Unterschiede. Der Einfluß der Filtration durch Kohle kommt hauptsächlich zum Vorschein in der Verminderung der Oxydierbarkeit mittels $KMnO_4$, wahrscheinlich infolge Verminderung von leicht oxydierbaren, ungesättigten Verbb., die auf Geruch und Geschmack des Spiritus nicht ohne Einfluß sind; in bezug auf Degustation tritt eine Änderung des filtrierten Rektifikats in positiver Richtung ein. Seine Vorzüge verdankt der A. nur einer Filtration durch gute Kohle. Es wäre zweckmäßig, die teure Filtration durch Kohle in eine Behandlung des Rohspiritus mit $KMnO_4$ etc. zu verwandeln. Der Einfluß der Filtration auf die Ausbeute an Primasprit ist gering (mehr 2—3%). Die Verminderung der Destillationsgeschwindigkeit des Sprits erhöht die Ausbeute an Primasprit um 5—6% und verbessert seine Beschaffenheit.

Danach ist das Raffinieren des Rohspiritus mittels Kohle nicht von der ihm zugeschriebenen Bedeutung, mit höchst vervollkommneten App. rektifizierter Spiritus

Digitized by Google

übertrifft filtriertes Rektifikat sogar. (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 1639—46. 31/7. [21/4.].) BLOCH.

Arthur W. Unger, *Über farbige Reproduktion.* Es werden die zur Erzeugung farbiger Reproduktionen dienenden photomechanischen Dreifarbenprozesse, sowie einige direkte Methoden der Farbenphotographie besprochen. (Österr. Chem.-Ztg. **11**. 217—19. 15/8. 231—36. 1/9.) HENLE.

Auguste Lumière, Louis Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Anwendung des Ammoniumthiosulfats oder eines Gemisches von Natriumthiosulfat mit einem Ammoniumsalz zum Fixieren von Platten und photographischen Papieren.* Man hat wiederholt vorgeschlagen, das zur Entw. photographischer Platten und Papiere dienende Natriumthiosulfat durch Ammoniumthiosulfat oder durch ein Gemisch von Natriumthiosulfat mit Chlorammonium zu ersetzen, und zwar deshalb, weil einmal AgBr von Ammoniumthiosulfat rascher aufgelöst wird als von Natriumthiosulfat, und weil zweitens Ammoniumthiosulfat sll. ist und sich deshalb leichter u. sicherer durch Auswaschen wieder entfernen läßt. Diesbezügliche Verss. haben nun ergeben, daß allerdings diese beiden Vorzüge des Ammoniumthiosulfats nicht in Abrede gestellt werden können, daß aber die mit Ammoniumthiosulfat sich bildenden Ag-Doppelsalze durch große Unbeständigkeit ausgezeichnet sind, wodurch leicht, insbesondere bei ungenügendem Waschen, eine nachträgliche Änderung u. Schädigung der Platte oder des Papieres hervorgerufen werden kann. Aus diesem Grunde kann die Anwendung des Ammoniumthiosulfats als Fixiermittel nicht empfohlen werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 300—3. 30/8.) HENLE.

Auguste Lumière, Louis Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Unlöslichmachung der Gelatine durch Formaldehyd.* Die Abhandlung ist identisch mit der zweiten Hälfte des experimentellen Teiles der vor kurzem (S. 837) von GRANGER veröffentlichten Arbeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 295—99. 30/8.) HENLE.

R. Haller, *Beiträge zur Kenntnis der toten Baumwolle.* Als *tote Baumwolle* bezeichnet man die in den meisten Geweben sich vorfindenden unreifen Fasern, die ein von den normalen Fasern abweichendes Verhalten zeigen und beispielsweise beim Färben mit Indigo nur wenig oder gar keinen Farbstoff aufnehmen. Um einen tieferen Einblick in die Natur dieser Fasern zu gewinnen, wurden unreife u. reife Kapseln von Gossypium Arboreum einer näheren Unters. unterzogen. Die reifen Fasern zeigten u. Mk. die bekannte, korkzieherartige Drehung, wogegen die den grünen, halbgeöffneten Kapseln entnommenen Samenhaare eine bandförmige, oft geknickte Faser mit stark hervortretender Streifung und Körnelung aufwiesen. Die reifen Fasern lassen sich bei der Präparation leicht isolieren, die unreifen ballen sich zu einem unentwirrbaren Knäuel zusammen. Chlorzinkjod färbt bei Einw. auf ein Gemisch reifer und unreifer Fasern beide Fasern erst gelb, dann schwarzblau; bei den unreifen Fasern erfolgt der Farbenwechsel schnell, bei den reifen langsam. Jod in KJ-Lsg. färbt die reifen Samenhaare dunkelgelbbraun, die unreifen hellgelb; starke Vergrößerung zeigt, daß die hellgelbe Färbung der unreifen Fasern sich hauptsächlich auf den protoplasmatischen Inhalt beschränkt, und die Zellwand nur blaß gefärbt erscheint. In polarisiertem Licht bei gekreuzten Nicols erscheint die unreife Faser im dunklen Gesichtsfeld nicht leuchtend, die reife hell leuchtend. — Mit Indigo färbt sich die reife Faser in normaler Weise an, die unreife färbt sich gar nicht oder nur sehr schwach. Mit substantiven Farbstoffen färben sich dagegen die unreifen Fasern viel intensiver als die reifen. Beizt man das Fasergemisch mit Tannin und Brechweinstein und färbt mit Methylenblau, so nimmt die reife Faser

Digitized by Google

eine homogene Färbung an, die unreife läßt nur eine Färbung der Inhaltsmassen erkennen. Das dem praktischen Färber so unangenehme abnormale Verhalten der unreifen Faser dürfte hauptsächlich auf eine von der normalen abweichende Zus. der Zellmembran zurückzuführen sein. (Chem.-Ztg. **32**. 838—39. 2/9. Traun.) HENLE.

A. Chaplet, *Gegenwärtiger Stand der Industrie der künstlichen Seide, die aus ammoniakalischen Kupferlösungen gewonnen wird.* Es werden die verschiedenen Verff. zur Darst. von Celluloseseide besprochen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **11**. 289—94. 30/8.) HENLE.

A. Lauret, *Über ein neues Prinzip der selbsttätigen Carburation.* Befindet sich die carburierende Substanz in einem engen Rohr mit durchbrochener Wand, so gibt sie bei verschiedenen Saugstärken kein Gemisch von konstanter Zus. Der Vf. stellt eine Formel für die an verschieden starke Luftströme abgegebenen Mengen auf, die die Verss. gut wiedergibt. Man kann das gewünschte konstante Verhältnis zwischen Luft und Carburierungsmittel dadurch herstellen, daß man nichtcarburierte Luft zutreten läßt, oder daß man einen zweiten Carburator anbringt, der bei großen Strömungsgeschwindigkeiten wenig und bei kleinen viel Substanz abgibt und somit den ersten Carburator kompensiert. Für dieses letztere System wird eine einfache Anordnung angegeben (*Carburator mit doppeltem Flüssigkeitsstrahl*), die kein bewegliches Stück enthält und daher keiner Störung ausgesetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1321—24. 22/6.*.) W. A. ROTH-Greifswald.

Edzard de Vries, *Schieß- und Sprengstoffindustrie.* Bericht über Fortschritte in den letzten Jahren. (Chem.-Ztg. **32**. 765—67. 12/8. 781—82. 15/8.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 201279 vom 24/6. 1905. [19/9. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung beständiger, langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen.* Bis zu viele Meter lange, beständige Lichtbögen werden nach dem neuen Verf., und zwar unter Anwendung von verhältnismäßig geringen Spannungen, dadurch erzielt, daß zwischen einer im Inneren eines Rohres aus leitendem Material, z. B. Eisen, isoliert angebrachten Elektrode und dem Rohre Gase in zweckmäßig wirbelnder Bewegung hindurchgeführt werden, wobei das Rohr selbst als zweite Elektrode dient. Dabei verhindern, sobald die Erscheinung stabil geworden, die an der Wand des Rohres in schraubenförmiger Vorwärtsbewegung strömenden Gase die Entladung gegen die der inneren Elektrode benachbarten Rohrwände und gestalten die Entladung derart, daß sich im Inneren des Rohres ein ständig brennender Lichtbogen bildet, welcher erst in einer sehr beträchtlichen Entfernung von der inneren Elektrode die als zweite Elektrode dienende Rohrwand erreicht. Man kann diesem Lichtbogen z. B. schon mit der geringen Spannung von einigen Tausend Volt leicht eine Länge von drei und mehr Metern geben und in einem einzigen solchen Lichtbogen Hunderte von Kilowatt Energie zur Wrkg. bringen. Es ist nicht erforderlich, daß das Rohr selbst als zweite Elektrode dient, sondern es kann eine besondere kühlbare Gegenelektrode am anderen Ende des Rohres im Inneren desselben angebracht sein, welche während des Betriebes dauernd in Entfernung von der anderen Elektrode gehalten wird. In diesem Falle dient das

Digitized by Google

Rohr nur vorübergehend beim Entzünden des Bogens als Elektrode, u. man kann ihm diese Funktion vollkommen nehmen, also z. B. ein nicht leitendes Rohr verwenden, wenn man durch geeignete Maßnahmen (z. B. vorübergehende Näherung einer Gegenelektrode an die Elektrode oder Anbringung eines Leiters entlang der inneren Rohrwand usw.) für die Entzündung und Entw. des Flammenbogens Sorge trägt. Bei dieser Ausführungsform kann man die Gase mit einer geringeren Geschwindigkeit als bei der erstbeschriebenen durch das Rohr führen. Gegebenenfalls kann bei beiden Ausführungsformen auch schon der durch die Hitze des Flammenbogens erzeugte natürliche Zug, mit dem die Gase eingesaugt werden, genügen. Die auf diese Weise erzeugten Lichtbogen eignen sich ganz besonders zur Ausführung chemischer Gasrkk., insbesondere zur *Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs*, und zwar deshalb, weil die Gase mit dem achsialen Lichtbogen, der sich durch die Reaktionsröhre bis zu viele Meter lang hindurch erstreckt, während der ganzen Dauer ihres Durchstreichens der Röhre, also viel länger als sonst allgemein für richtig und zweckmäßig gehalten wurde, in Berührung bleiben.

Kl. 12m. Nr. 201893 vom 9/6. 1907. [18/9. 1908].

Erik Ludvig Rinman, Göteborg, Schweden, *Verfahren zur Herstellung von pulverigem Tonerdehydrat.* Um besser auswaschbares Tonerdehydrat als bisher durch Fällen von Tonerdesalzlösungen mit alkal. Fällungsmitteln zu erhalten, wird nun *Ammoniakalaun* oder *Aluminiumsulfat* in Pulverform mit *Ammoniak* (in Lsg. oder in Gasform) behandelt.

Kl. 12m. Nr. 201894 vom 2/7. 1907. [18/9. 1908].

Kunheim & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Thoriumsulfid.* Ein zur Gewinnung von Thoriummetall besonders geeignetes, kohlenstofffreies, sehr reines *Thoriumsulfid* wird erhalten, wenn man die trockenen *Thoriumhalogenverbindungen*, namentlich das *Thoriumchlorid* in der Wärme mit einem Strom trockenen, luftfreien *Schwefelwasserstoffs* behandelt und die Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur der Halogenverbb. des Thoriums, jedoch möglichst nahe derselben, hält. Vorteilhaft setzt man den Thoriumhalogenverbb. mit diesen und mit H_2S nicht reagierende Stoffe, die eine Auflockerung bewirken, wie Infusorienerde, Asbest, zu. Will man reines Sulfid erzielen, so verwendet man solche Zusätze, welche sich, wie z. B. Chlorkalium oder Chlornatrium, leicht wieder entfernen lassen. Der H_2S kann entweder rein oder mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff, Kohlensäure oder dergleichen vermischt sein.

Kl. 12r. Nr. 201372 vom 28/4. 1907. [14/9. 1908].

Eugen Wernecke, Granschütz, Kr. Weissenfels, *Stetig arbeitender Destillationsapparat mit direkter Befeuerung und Tassen an den inneren Wänden für die zu destillierende Flüssigkeit.* Dieser besonders in der Erdöl-, Steinkohlen- und Braunkohlenteerindustrie zu verwendende gußeiserne, hohen Temperaturen gut widerstehende Destillationsapparat besitzt einen umgekehrt kegelförmigen, von außen beheizten Verdampfraum und ist an seinen Wänden mit Tassen versehen, die aus auswechselbaren Ringen gebildet werden. Durch diese Anordnung werden die Tassen von oben nach unten immer kleiner. Außerdem sind unmittelbar im App. in verschiedener Höhe Absaugeinrichtungen angeschlossen, zum Zweck, die Dämpfe von verschiedenem spezifischen Gewicht bereits unmittelbar aus dem Verdampfapparat getrennt abführen zu können.

Digitized by Google

Kl. 21b. Nr. 202369 vom 28/3. 1906. [16/9. 1908].
(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanm. ist die Priorität der franz. Patentanm. vom 27/7. 1905 gewährt.)

Lucien Basset, Epinay (Seine, Frankr.), *Regenerierbares galvanisches Zweiflüssigkeitselement.* Dieses regenerierbare galvanische Zweiflüssigkeitselement besteht aus, durch poröse nichtleitende Zwischenwände getrennten Abteilungen, welche durch Rohrleitungen wechselweise verbunden und mit Kohleelektroden ausgestattet sind und einerseits mit einer mit schwefliger S. gesättigten, andererseits mit einer bromhaltigen Schwefelsäurelösung in dauerndem Kreislauf beschickt werden. Diese Elektrolyten mischen sich, indem sie die porösen Zwischenwände durchdringen und aufeinander gemäß der Formel:

$$SO_2 + 2H_2O + Br_2 = SO_4H_2 + 2BrH$$

wirken. Durch diese Rk. wird ein Strom von 0,63 Volt erzeugt. Mit Hilfe einer Pumpe werden die die Ableitung des Elements verlassenden Fll. in einen geeigneten Heizapparat oder Regenerator befördert, in welchem die Zers. des Bromwasserstoffs u. der Schwefelsäure in ihre ursprünglichen Bildungsbestandteile, Brom, schweflige S. und W., stattfindet. Dann verlassen die Elektrolyten den Regenerator wieder getrennt, und der Verlauf der chemischen Rkk. beginnt von neuem. Statt der Kohleelektroden können natürlich auch solche aus einem in den Elektrolyten nicht lösbaren Stoff, wie Platin, platiniertes Silber, Carborundum, gewählt werden. Die Regeneration der Elektrolyten kann auch mittels des elektrischen Stroms geschehen.

Kl. 21b. Nr. 202370 vom 1/8. 1907. [17/9. 1908].

Richard O. Heinrich, Berlin, *Normalelement in H-Form mit Scheidewänden zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten.* Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des *H-förmigen Normalelements* gemäß Pat. 103985 (vgl. C. 99. II. 799), u. zwar sind die an senkrechter, beweglicher Kolbenstange sitzende, gelochte Scheiben darstellenden Scheidewände zwischen den Elektroden und den Elektrolyten durch feststehende Scheidewände ersetzt. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die Scheidewände innere, poröse oder gelochte Wände des Gefäßes bilden, die senkrecht stehen und dadurch das Gefäß in drei Abteilungen, zwei äußere für die Elektroden und eine mittlere für den Elektrolyten teilen, welche je für sich und ungehindert zugänglich sind. Die Elektroden sind in bekannter Weise durch eine Asbestfüllmasse nach außen hin abgeschlossen; auch der Elektrolyt selbst kann, um sich nicht mit der Elektrodenmasse vermischen zu können, wie dies sonst bei Anwendung gelochter Wände möglich wäre, mit einem Füllstoff durch Aufsaugung festgemacht sein.

Kl. 22d. Nr. 201834 vom 23/4. 1907. [18/9. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man in dem Verf. des Pat. 170475 (vgl. C. 1906. I. 1856) das m-Phenylendiamin durch das billigere *m-Nitranilin* ersetzen kann, und daß diese gemeinschaftliche Schmelze eines Polyamins und Nitramins nicht auf die genannten beiden Substanzen beschränkt ist, sondern eine auf alle aromatischen Nitroaminoverbindungen einerseits und auf alle im aromatischen Kern alkylierten m-Diamine und deren Derivate andererseits ausdehnbare Rk. ist. Hiernach lassen sich verwenden: einerseits alle Nitramine, z. B. *Nitranilin, Nitrotoluidine, Nitroxylidine, Nitronaphthylamine, Nitrobensidine* und deren Derivate wie z. B. *Dinitrodiacet-* oder *Dinitrodibenzoylbensidin*, andererseits alle *m-Diamine*, welche, wie m-Toluylendiamin, im aromatischen Kern durch Alkyl substituiert sind,

Digitized by Google

u. die Derivate dieser m-Diamine, wie Acyl-, Thioharnstoffderivate, z. B. *m-Tolylendiaminthioharnstoff* (durch Einw. von 1 Mol. CS_2 auf 1 Mol. m-Toluylendiamin) etc. Die danach erhältlichen Farbstoffe färben Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade gelb, gelbbraun bis orange. Sie sind in k. und w. W. unl., in verd. Alkalien in der Kälte unl., werden aber leicht von Schwefelalkalien gelöst.

Kl. 22a. Nr. 201835 vom 24/4. 1907. [18/9. 1908].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201834 vom 23/4. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe.* Zu denselben Farbstoffen wie nach dem Hauptpatent gelangt man auch, wenn man an Stelle der Nitramine die entsprechenden Dinitrokörper, z. B. *m-Dinitrobenzol* statt m-Nitranilin, verwendet. Es war dies deshalb nicht anzunehmen, da die Dinitrokörper beim Erhitzen für sich mit Schwefel unter Feuererscheinung zersetzt werden.

Kl. 22a. Nr. 201836 vom 2/5. 1907. [18/9. 1908.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 201834 vom 23/4. 1907; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe.* Zu analogen Farbstoffen wie nach dem Verfahren des Haupt- u. ersten Zus.-Pat. gelangt man, wenn man an Stelle der im Kern durch Alkyle substituierten m-Diamine die *m-Diamine* selbst oder die ebenfalls im Kern nicht alkylsubstituierten, von m-Diaminen sich ableitenden *Triamine* oder Derivate dieser Di- und Triamine, z. B. *Acyl-, Harnstoff- und Thioharnstoffe*, wie *2,4-Diaminoacetanilid*, *m-Phenylendiaminthioharnstoff* etc. verwendet und dieselben zusammen mit solchen Nitraminen, Dinitroverbb. etc., welche nun ihrerseits im Kern durch Alkyle substituiert sind, der Schwefelschmelze unterwirft und die resultierenden Schwefelungsprodd. durch Behandeln mit Schwefelalkalien, Alkalien oder anderen geeigneten Mitteln löslich macht. Die auf diese Weise erhältlichen Farbstoffe färben, wie diejenigen des Haupt- und des ersten Zusatzpatentes, gelb, gelbbraun bis orange.

Kl. 30h. Nr. 201383 vom 8/5. 1907. [16/9. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines für die Diabetesbehandlung geeigneten Pankreaspräparates.* Ein zur Behandlung des natürlichen Diabetes geeignetes ungiftiges Präparat wird erhalten, wenn man Tiere entweder auf der Höhe der Verdauung oder nach erfolgter Unterbindung der Pankreasvenen die *Bauchspeicheldrüse* entfernt, diese der Selbstverdauung überläßt, hierauf die eiweißartigen Körper ausfällt und das Filtrat eindampft. Vorteilhaft wird die künstliche Stauung und damit die Anreicherung des Pankreas an wirksamem Ferment vorgenommen, während sich das betreffende Tier auch auf der Höhe der Verdauung befindet, wo also eine auf natürlichem Wege erzeugte aktive Hyperämie des betreffenden Organs bereits vorhanden ist.

Kl. 39b. Nr. 201915 vom 11/6. 1907. [19/9. 1908].

E. Crumière, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Blättern, Bändern oder Häutchen aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak.* Die in üblicher Weise aus *Lsgg. von Cellulose in Kupferammoniakflüssigkeit* durch Ausspritzen aus feinen Öffnungen, Spalten etc. u. Koagulieren durch Behandeln mit S. erhaltenen Blätter, Bänder oder Häutchen besitzen sowohl im frischen als auch im vollkommen erhärteten und trockenen Zustand geringe Festigkeit; dies soll nun dadurch vermieden werden, daß man die plastische M. nach ihrer Formgebung, ehe man sie in das koagulierende Bad bringt, vollkommen austrocknen läßt, wobei

Digitized by Google

durch den Einfluß der Luft ein Gerinnen unter Erzielung einer bedeutenden Festigkeit stattfindet, u. daß man dann die getrocknete M., bezw. die daraus hergestellten Körper in ein Säurebad, beispielsweise in ein solches von verd. Salzsäure, bringt, in welchem sich das in der M. befindliche Kupfer leicht u. vollkommen löst, worauf man durch Waschen in W. die S. entfernt.

Kl. 40c. Nr. 201578 vom 27/7. 1907. [16/9. 1908].

Usine genevoise de dégrossissage d'or, Genf, *Elektrolytische Zelle für Metallgewinnung mit durch Diaphragmen getrennten Anoden- und Kathodenkammern.* Diese im besonderen zur elektrolytischen Zerlegung von Legierungen u. dgl. dienende Zelle ist so angeordnet, daß, um die an den verschiedenpoligen Elektroden oder Elektrodenpaaren erzeugten Ndd. getrennt voneinander ansammeln zu können, die eine der Elektroden oder das eine Elektrodenpaar von einem Diaphragma umgeben ist, dessen untere Öffnung in einen von dem übrigen Zellenkörper getrennten Raum hineinreicht. Dabei ist der Boden dieses Raumes und der des Zellenkörpers vorteilhaft geneigt angeordnet, so daß unterhalb der Elektroden trichterartige Vertiefungen zur Aufnahme der durch die Elektrolyse entstehenden losen Ndd. gebildet werden.

Kl. 40c. Nr. 201853 vom 16/5. 1907. [19/9. 1908].

James Henry Reid, Cornwall (Ontario, Canada), *Verfahren zur elektrometallurgischen Verarbeitung von Erzen.* Um die Einzelbestandteile von Erzen auf elektrometallurgischem Wege getrennt zu gewinnen, mußte man bisher das Erzgut durch eine Anzahl verschiedener Vorrichtungen hindurch führen, von denen jede ein besonderes Verf. zu erfüllen hatte, was zeitraubend und umständlich war. Dies wird nun dadurch vermieden, daß man die komplexen Erze nacheinander in die neben- oder untereinander anschließend angeordneten Kammern eines und desselben elektrischen Ofens eintreten läßt, so daß sie nacheinander der Wrkg. einer Anzahl von elektrischen Lichtbögen, die jeder für sich eine unabhängige Regelung der Hitze in jeder Stufe des Ofens zulassen, unterliegen, während man gleichzeitig auf die Erze, wenn notwendig, die passenden Reagenzien einwirken lassen und die jeweiligen flüchtigen Erzeugnisse getrennt voneinander abziehen kann. — Zur Zerlegung von *Kobalterz* z. B., einer Verb. von Schwefel, Arsenik, Silber, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium, Silikaten und Kalk, wird dasselbe in der obersten Ofenkammer einer Temp. von ungefähr bis 1500° unterworfen, um den *Schwefel* zu sublimieren, der mittels eines Vakuumexhaustors aus der Kammer entfernt wird. In der nächsten Kammer wird der Rückstand des Erzes einer erhöhten Temp., ungefähr 2000°, ausgesetzt, um *Arsenik* zu sublimieren, das in bekannter Weise gewonnen werden kann. In der dritten Kammer wird der Rückstand bis zu 2500° erhitzt und der Wrkg. von Dampf und Salzwasser oder der Lsg. eines anderen Chlorids unterworfen, wodurch sich *Silberchlorid* bildet, das kondensiert und auf irgend eine bekannte Weise auf Silber verarbeitet wird. In der letzten Kammer wird die Temp. bis auf 3000° gebracht, wobei *Nickel* und *Kobalt* zusammen verdampfen, die später voneinander getrennt werden. Der wertlose Rückstand wird als Schlacke abgeführt.

Bibliographie.

Friese, W., Asphalt- u. Teerindustrie. Eigenschaften, Gewinnung u. Verwertung der natürlichen u. künstlichen Asphalte. Hannover 1908. kl. 8. 374 SS. mit 56 Figuren. Mark 5.

Digitized by Google

Getman, G. H., Laboratory Exercises in Physical Chemistry. 2. edition. New-York 1908. 8. 295 pg. with 115 figures. cloth. Mark 8,80.

Haas, Über Alkoholbestimmung, die Anwendung des Ebullioskopes hierfür und der Einfluß der gelösten, festen Körper auf die Alkoholbestimmung. Leipzig 1908. 8. 4 SS. Mark 0,30.

— Analyse von Hartblei (5—20% Sb). Leipzig 1908. 8. 4 SS. Mark 0,30.

— Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasschlacke. Leipzig 1908. 8. 4 SS. mit 2 Figuren. Mark 0,30.

Herz, W., Kurze Anleitung zum Chemischen Praktikum für Mediziner. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Breslau 1908. 8. 60 SS.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG u. H. KOPP, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger**. Für 1908. Heft 8. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 1649—1888. Mark 12.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik, für das Jahr 1907. Jahrgang 53 (Neue Folge. Jahrg. 38). Bearbeitet von **F. Fischer**. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1908. gr. 8. XXVII und 612 SS. mit 41 Figuren. Mark 15.

Jahrgang 53, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 693 und 639 SS. mit 279 Fig. Mark 30.

Jurisch, K. W., Stickstoffdüngung. (Aus des Verfassers: Salpeter u. sein Ersatz.) Leipzig 1908. gr. 8. 40 SS. mit 10 Figuren. Mark 1,50.

Kisa, A., Das Glas im Altertume. Unter Mitwirkung von **E. Bassermann-Jordan**. Mit Beitrag über Funde antiker Gläser in Skandinavien von **O. Almgren**. 3 Teile. Leipzig 1908. 8. mit 19 (3 farbigen) Tafeln und 395 Abbildungen. Mark 42.

Korányi, A. v., und **Richter**, P. F., Physikalische Chemie u. Medizin; ein Handbuch. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. BORUTTAU, F. BOTTAZZI, M. ROLOFF u. A. Band II. Leipzig 1908. gr. 8. VII u. 489 SS. mit 24 Figuren. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1907—1908. 582 und 491 SS. mit 54 Fig. Mark 26.

Landauer, J., Spectrum Analysis. 2. edition. New-York 1908. 8. with figures. cloth. Mark 15.

Lidow, A. P., Analyse der Gase. (Russisch.) Charkow 1907—1908. 346 SS. mit Fig.

Liefmann, H., Über die Rauch- und Rußfrage, insbesondere vom gesundheitlichen Standpunkte, u. eine Methode des Rußnachweises in der Luft. Braunschweig 1908. gr. 8. 98 SS. mit 8 Figuren. Mark 2,50.

Les **Matières grasses**. Journal de l'Industrie des Huiles et Grasses. Paris. 4. — Année I: 1908 (12 nos.). Mark 24.

Mayer, A., Lehrbuch der Agrikulturchemie in Vorlesungen. Band IV: Ernährung und Fütterung der Nutztiere. 1. Auflage. Heidelberg 1908. gr. 8. VII und 404 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 11.

Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände in 5 Teilen (Band I—III in 6 Aufl.), 1905—1908. 463, 173, 271, 254 und 411 SS. mit Fig. Leinenband. Mark 41.

Noyes, W. A., Textbook of Organic Chemistry. London 1908. 8. cloth. Mark 6,20.

Righi, A., Die moderne Theorie der elektrischen Erscheinungen (Radioaktivität, Ionen, Elektronen). Aus dem Italinischen übersetzt von **B. Dessau**. 2. Auflage. Leipzig 1908. 8. 253 SS. mit 21 Figuren. Halbleinenband. Mark 4,80.

Schluß der Redaktion: den 14. September 1908.

Digitized by Google

Luther, R. 1082.
McCollum, E.V. 1105.
McCrea, R. H. 1097.
McLellan, B. G. 1132.
Malvezin, Ph. 1108.
Matignon, C. 1079.
May, O. B. 1126.
Mayr, E. 1104.
Milchwirtschaftliche Zentralstelle f. Mecklenburg-Schwerin zu Güstrow 1132.
Miller, O. 1134.
Moore, E. P. 1126.
Nasini, R. 1090.
Oechsner de Coninck, W. 1092.
Onnes, H. K. 1091.
Overlach, M. 1121.
Padoa, M. 1103.
Paessler, J. 1135.
Pauli, W. 1080.
Philipow, O. 1098.
Polowzowa, W. W. 1114.
Pozzi-Escot, M.E. 1125. 1133.
Pringsheim, H. 1119.
Race, J. 1133.
Rakitin, K. 1098.
Rankin, D. J. 1078. 1079.
Reid, J. H. 1143.
Renner, M. 1132.
Repiton, F. 1129.
Richmond, H. D. 1087.
Riemer 1120.
Rinman, E. L. 1140.
Rohland, P. 1091.
Rosenstiehl, A. 1120. 1121.
Rosenthaler, L. 1134.
Royds, T. 1094.
Rübsamen, W. 1118.
Runge, P. 1121.
Rusting, N. 1134.
Rutherford, E. 1093. 1094.
Schaum 1083.
Scheffer, W. 1083.
Schlesinger, H.J. 1087.
Schmidt, J. 1122.
Schönherr, O. 1136.
Schoonjans, A. 1132.
Seyewetz, A. 1138.
Shutt, F. T. 1120.
Sittler, P. 1119.
Smirnow, I. 1134.
Snyder, Ch. D. 1113.
Spaeth, E. 1134.
Stern, E. 1137.
Stieglitz, J. 1124.
Stobbe, H. 1082.
Stoltzenberg, H. 1077.
Storey, W. F. 1105.
Saunier 1108.
Suwa, A. 1112.
Tanatar, S. 1096.
Thiel, A. 1098.
Thiem 1078.
Trautz, M. 1084.
Trevor, J. E. 1080.
Trivelli, A.P.H. 1083.
Tschelinzew, W. 1096.
Tsujimoto, M. 1108.
Turrentine, J.W. 1081.
Unger, A. W. 1138.
Usine genevoise de dégrossissage d'or 1143.
Van Herwerden, M. 1113.
Veit, Th. 1135.
Verda, A. 1111.
de Vevey, S. A. 1109.
Vigouroux, E. 1093.
Vigreux, H. 1077.
de Vries, E. 1139.
Wernecke, E. 1140.
Wersilowa, M.A. 1114.
Wiesner, J. 1084.
Wohlgemuth, J. 1111.
Woltereck, H. C. 1090.
v. Wyss, H. 1117.
Yoshimoto, S. 1097.
Young, S. 1080.
Young, W. J. 1131.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

17. September 1908.

5d. B. 48326. **Wetter**, Verfahren zur Verhütung von Explosionen schlagender —. Jegor Israel Bronn, Rombach i. Lothr. 28/11. 1907.

12i. C. 16588. **Natriumsuperoxyd**, Verfahren zur Gewinnung eines hydratisierten — enthaltenden Präparats. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer Akt.-Ges., Grünau b. Berlin. 19/3. 1908.

12i. H. 37789. **Calciumcarbid**, Verfahren zur Herstellung von —. Hermann Lewis Hartenstein, Constantine, V. St. A. 30/4. 1906.

12i. H. 41487 u. H. 41489. **Calciumcarbid**, Verfahren zur Herstellung von —. Hermann Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A. 20/8. 1907.

12i. T. 12991. **Wasserstoffsuperoxyd**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Gustav Teichner, Wien. 21/4. 1908.

12o. G. 26350. **Inden**, Verfahren zur Darstellung einer Natriumverbindung des —. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. 11/2. 1908.

12o. R. 25761. **Camphen**, Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem —. Dr. A. Roesler, Dornach b. Mühlhausen i. E. 25/1. 1908.

12o. St. 12215. **Ameisensäure**, Verfahren zur Darstellung von — aus Formiaten. David Strauß, Schlüchtern, Reg.-Bez. Cassel. 25.6. 1907.

12o. V. 7217. **Kampfer**, Verfahren zur Darstellung von — aus Borneol und Isoborneol. A. Verley, Ed. Urbain u. A. Feige, Paris. 22/6. 1907.

21b. E. 13325. **Elektrode** für elektrische Stromsammler mit alkalischem Elektrolyten. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A. 25/1. 1906.

22c. F. 22960. **Gallocyanin**, Verfahren zur Darstellung eines vom Pyrogallol sich ableitenden — (Zus. z. Pat. 201149). Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Cie., Hüningen i. E. 4/2. 1907.

28a. Sch. 25700. **Fettextraktionsgefäss**, Wilhelm Schmücker, Berlin. 21/5. 1906.

42h. K. 37098. **Farbe**, Verfahren zur Bestimmung des Wertes einer gegebenen oder zu erzeugenden — nach Patent 193814. Ferdinand Victor Kallab, Offenbach a. M. 12/3. 1908.

Klasse:

421. G. 21099. **Zähigkeit**, Vorrichtung zur Bestimmung der — flüssiger Körper, bei der eine Schraube in der zu untersuchenden Flüssigkeit mit bestimmter Geschwindigkeit gedreht wird und der von der Zähigkeit der Flüssigkeit abhängige Druck der Schraube an einer bis zur Herstellung einer Gleichgewichtslage wachsenden angezeigten Gegenkraft gemessen wird. W. Graaf & Co. G. m. b. H., Berlin, u. Hans Mikorey, Schöneberg. 16/3. 1905.

89c. St. 11696. **Rübensäfte**, Verfahren zur Reinigung von —. Heinrich Steffens, Zarkau b. Glogau. 1/12. 1906.

21. September 1908.

12h. S. 22099. **Starkstromflammbögen**, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer — Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen. 2/1. 1906.

12i. A. 15000. **Carbide**, Verfahren zum Zerkleinern von — und anderen Stoffen, welche an feuchter Luft explosible Gase entwickeln. Amme, Giesecke & Konegen, Akt.-Ges., Braunschweig. 7/11. 1907.

12i. H. 41490. **Calciumcarbid**, Verfahren zur Herstellung von —. Hermann Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A. 20/8. 1907.

12i. L. 25165. **Kryolith**, Verfahren zur Herstellung von künstlichem — aus Flußspat. Gerhard Loesekann, Hannover. 19/11. 1907.

12i. M. 26582. **Hydroschwefligsaure Salze**, Verfahren der Haltbarmachung von Lösungen — oder der Salze selbst in festem wasserhaltigen Zustande. Dr. Wilh. Majert, Berlin. 13/12. 1904.

12i. R. 24147. **Kaliumsulfidlösung**, Verfahren zur Herstellung von —. Julius Alois Reich, Wien. 7/8. 1907.

12o. K. 33716. **Nitroverbindungen aus Glycerin, Kohlehydraten und aromatischen Kohlenwasserstoffen**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Jos. Osk. Klimsch, Wien. 21/1. 1907.

22a. C. 16331. **Dis- und Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 30/12. 1907.

Digitized by Google

Klasse:

22a. K. 35603. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von substantiven —. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 2/9. 1907.

22b. F. 24866. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der —; Zus. z. Anm. F. 24584. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/1. 1906.

22e. B. 47811. **Thioindigoreihe**, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 2/10. 1907.

22h. D. 18127. **Schellack**, Verfahren zum Entfärben von —. Felix Daum, Cöln. 28/2. 1907.

Klasse:

22h. M. 32326. **Wollpech**, Verfahren, um den Schmelzpunkt des — zu erhöhen, ohne den Siedepunkt und die Elastizität herabzusetzen. A. F. Malchow Leopoldshaller Dachpappen-, Holzzement- und Tectolith-Fabrik, Leopoldshall-Staßfurt. 24/5. 1907.

39b. H. 39788. **Acetylen**, Verfahren zur Herstellung einer elastischen plastischen Masse aus —. Leo Horwitz, Berlin. 21/1. 1907.

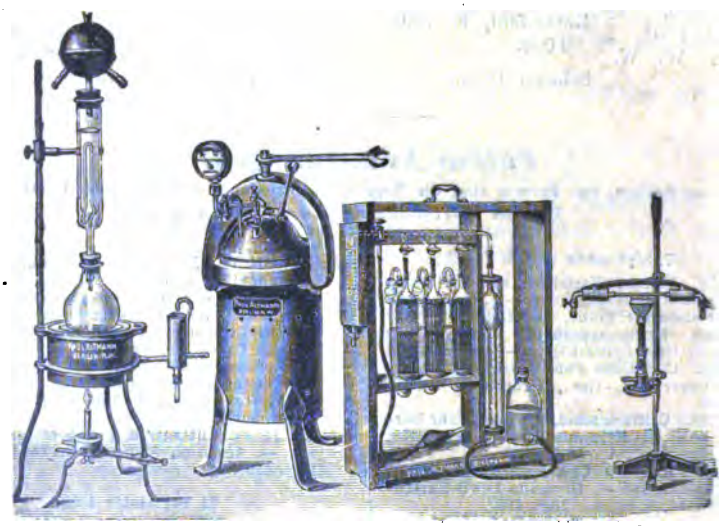
80b. H. 42594. **Tonwaren**, Verfahren zur Verhinderung des Ausblühens von — durch Zusatz von Chlorbaryum zur Tonmasse. Henschke & Niemer, Sommerfeld, Bez. Frankfurt a. O. 13/1. 1908.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

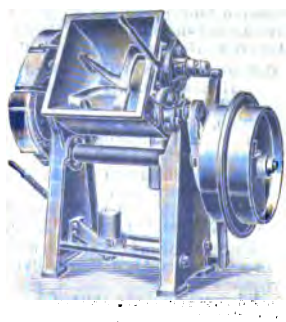
Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



[22

Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.



Karl Seemann

Berlin N. 54, Rosenthalerstr. 40—41

fabriziert als Spezialitäten:

Knet- u. Mischmaschinen
automat. Komprimiermaschinen
automat. Pulver-Füllmaschinen
automat. Tuben- u. Dosenfüllmaschinen
Salben- u. Farbereibmaschinen. [218.]

Grofsh. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteil. f. Chemie, einschl. Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn d. Vorles. d. Wintersem. am 20. Oktob. 1908. Annahmen v. 13. Oktober an. Progr. gegen Einsend. v. 50 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google